

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXVII

I. Ueber die Reibung der Gase;
von Oskar Emil Meyer.

(Schluß von S. 281.)

§. 3.

Zweite Beobachtungsmethode Graham's.

Eine ganz ähnliche Formel erhält man für die andere Art zu experimentiren, deren sich Graham bei seiner zweiten Arbeit bedient hat¹⁾. Nach dieser Beobachtungsmethode wird das Gas in einem Gefäße comprimirt, das mit einer Capillarröhre oder mit einem Systeme von mehreren Capillarröhren verbunden ist. Läßt man das Gas durch diese Röhre oder dieses Röhrensystem ausströmen, so sinkt der Druck im Compressionsgefäße. Das allmähliche Abnehmen des Druckes wird als Function der Zeit beobachtet.

Um die Geschwindigkeit der Abnahme theoretisch zu bestimmen, verfähre ich fast genau so, wie bei der Discussion der ersten Messungsmethode. Es tritt im Grunde nur der Unterschied ein, daß jetzt der Druck p_1 am Anfange des Rohres veränderlich, der Druck p_2 am Ende desselben aber constant ist, während bei jener Untersuchung sich die Sache umgekehrt verhielt.

Wenn der Versuch so angestellt ist, daß der Druck p_1 hinreichend langsam abnimmt, so darf man wieder die in §. 1 entwickelten Formeln für die Dauer eines Zeitelementes dt als gültig ansehen. Die während dieser Zeit aus dem Compressionsgefäße ausströmende Gasmenge erfüllt

1) Ph. Tr. 1849, p. 359.

demnach unter dem im Gefäße wirkenden Drucke p_1 das Volumen

$$dV_1 = \pi \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_1} \frac{R^4}{8\eta\lambda} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right) dt.$$

Das Ausströmen dieser Gasmasse veranlaßt ein Sinken des Druckes um die unendlich kleine GröÙe dp_1 , welche, wenn das Volumen des Compressionsgefäßes W_1 ist, durch die Gleichung

$$W_1 dp_1 = -p_1 dV_1$$

bestimmt wird.

Also genügt p_1 der Differentialgleichung

$$\frac{2 dp_1}{p_1^2 - p_2^2} = - \frac{dt}{B},$$

wenn zur Abkürzung die constante GröÙe

$$\frac{\pi R^4}{8\eta\lambda W_1} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right) = \frac{1}{B}$$

gesetzt wird. Durch Integration erhält man

$$\frac{p_1 t}{\text{Log} \left(\frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \frac{P_1 - p_2}{P_1 + p_2} \right)} = B,$$

worin P_1 den Werth bezeichnet, den p_1 zur Zeit $t=0$ zu Anfange des Versuchs besaß. Diese Formel enthält ein dem für die erste Beobachtungsmethode aufgestellten vollkommen analoges Gesetz.

Sind statt einer Röhre mehrere, zu einem Systeme verbunden, in Anwendung gebracht, so ist diese Formel nur in so weit zu ändern, als die Constante B geändert wird. Es wird dann

$$\frac{1}{B} = \frac{\pi}{8\eta W_1} \sum \frac{R^4}{\lambda} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right),$$

wenn das Zeichen \sum eine Summirung in Bezug auf die verschiedenen Werthe der Dimensionen R und λ der Röhren und ihres Gleitungscoefficienten ζ andeutet.

Zur Prüfung der erhaltenen Formel durch die Erfahrung wende ich sie auf drei Beobachtungsreihen an, welche Graham über die Strömung von Sauerstoff, Luft und Kohlensäure mit einem Röhrenbündel P , bestehend aus 30 sehr

feinen Capillarröhren, angestellt hat ¹⁾. Bei diesen Versuchen war im Mittel der vom Barometer angezeigte Druck der äußeren Luft

$$p_2 = 30",13 \text{ engl.}$$

und das Thermometer stand auf

$$\vartheta = 66^\circ F = 18^\circ,9 \text{ C.}$$

Die Resultate von Beobachtung und Rechnung enthält folgende Tabelle, in der die mit A überschriebenen Columnen die nach der Theorie constante Größe

$$A = \frac{B}{p_2} \text{ Log. nat. } 10$$

für jedes der drei Gase enthalten.

$p_1 - p_2$	Sauerstoff		Luft		Kohlensäure	
	t 20"	A 0"	t 0"	A	t 0"	A
15	240,7	2480	217,0	2210	178,0	1840
10	593,0	2440	533,0	2190	438,0	1800
8	794,3	2420	714,0	2180	586,0	1790
6	1060,0	2410	952,5	2170	781,0	1780
4	1439,7	2390	1352,5	2250	1059,5	1760
2	2089,7	2350	1876,5	2110	1534,0	1720

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist bei weitem nicht so groß, wie bei den nach der ersten Methode angestellten Beobachtungen. Der Grund dieser Abweichung liegt vielleicht in Unregelmäßigkeiten der Röhren des zu dem Versuche benutzten Bündels, wahrscheinlicher aber in einem Umstande, den ich sogleich erläutern will.

Vorher wende ich die obige theoretische Formel noch auf eine Versuchsreihe an, bei welcher der constante Druck

$$p_2 = 0$$

war, oder wenigstens nahezu gleich null. Setzt man in die Formel diesen Werth ein, so nimmt sie die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ an, welche auf die Gleichung

$$\frac{\frac{1}{2} p_1 P_1 t}{P_1 - p_1} = B$$

1) Tabelle V, VI und VII. *PA. Tr.* 1849, S. 360 und 361.

reducirt werden kann. Man hat also für diese Versuche

$$\frac{p_1 t}{P_1 - p_1} = G,$$

wo G eine nur vom Apparate und von der Beschaffenheit des Gases abhängende Constante bezeichnet, welche durch die Gleichung

$$\frac{1}{G} = \frac{\pi P_1 R^4}{16 \eta l W} \left(1 + 4 \frac{\xi}{R}\right)$$

bestimmt wird.

Dieses einfache Gesetz prüfe ich durch die Beobachtungen ¹⁾, welche Graham mit ölbildendem Gase und atmosphärischer Luft ausgeführt hat. Bei diesen Versuchen strömte das Gas aus einem Gefäße, in welchem es anfangs unter dem Drucke einer Atmosphäre stand, in den Recipienten einer Luftpumpe, der durch anhaltendes Pumpen nahezu luftleer erhalten wurde. Die eingeführten Voraussetzungen sind also möglichst genau erfüllt. Die Temperatur betrug 67° F. = 19,4 C.; das Barometer stand auf 30",034. Die angewandte Capillarröhre war die Röhre M von 52,5 Zoll Länge und 0,2 bis 0,3 Millimeter Durchmesser. Die mittleren Resultate und die aus denselben berechneten Werthe der Gröfse G enthält nachstehende Tabelle.

Ölbildendes Gas			Luft	
p_1	t	G	t	G
30"	0"		0"	
25	191	955,0	327	1635
20	467	934,0	807	1614
18	619	928,5	1074	1611
16	806	921,1	1389,5	1588
14	1048	917,0	1820,5	1593
12	1366,5	911,0	2378,5	1586
10	1812,5	906,3	3150,5	1573

Es zeigt sich in derselben ein ähnliches Abnehmen der Zahlenwerthe, wie in der zuerst mitgetheilten Tabelle.

Für dasselbe läßt sich leicht eine befriedigende Erklärung

¹⁾ Tabelle XII. Ph. Tr. 1849, p. 368.

rung geben. Durch die fortdauernde Verdünnung des Gases wird dieses abgekühlt, und dadurch wird sein Reibungscoefficient geändert, weil derselbe eine Function der Temperatur ist. Nach der Maxwell'schen Theorie wächst er mit steigender Temperatur; er wird also, wenn diese Theorie richtig ist, bei diesen Versuchen fortwährend abnehmen; also wird die Strömungsgeschwindigkeit weniger rasch abnehmen als der treibende Druck, oder, was dasselbe ist, die Zeiten t wachsen weniger rasch als die angegebene theoretische Formel verlangt; die Werthe von G werden also abnehmen, wie sie es in der That thun.

Um diese Erklärung weiter als in allgemeinen Zügen zu prüfen, bedürfen wir einer Gleichung aus der mechanischen Theorie der Wärme

$$dQ = c \frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + c' \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} d\varrho$$

oder derjenigen Differentialgleichung; welche den Zusammenhang zwischen der in einem Gase enthaltenen Wärme Q und seiner Temperatur ϑ darstellt; in derselben bezeichnet c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, c' dieselbe bei constantem Drucke; p und ϱ haben die bisherige Bedeutung, Druck und Dichtigkeit. Die durch Zuführung der unendlich kleinen Wärmemenge dQ hervorbrachte Temperaturerhöhung ist

$$d\vartheta = \frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} d\varrho.$$

Nach dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac ist nun

$$p = k\varrho (1 + \alpha\vartheta)$$

und hieraus

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial p} = \frac{1}{k\alpha} \frac{1}{\varrho};$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} = -\frac{1}{k\alpha} \frac{p}{\varrho^2}.$$

Aus diesen Gleichungen, zusammen mit den oben für die Strömung aufgestellten, wäre die Aenderung von ϑ als Function der Zeit darzustellen.

Nun aber fehlt die Kenntniss der Gröfse dQ , es läst sich nicht bestimmen, wieviel Wärme dem durch die Druckverminderung abgekühlten Apparate von aussen zugeführt worden ist. Diese Unkenntniss wurde bei der bisherigen Berechnung durch die Annahme ersetzt, dass die Temperatur constant geblieben, also

$$d\vartheta = 0$$

zu setzen sey. Es ist also angenommen worden, dass so viel Wärme von aussen durch Leitung zugeführt worden sey, wie erforderlich gewesen wäre, die Temperatur constant zu erhalten. In Wirklichkeit ist nicht soviel zugeführt worden. Ich begehe einen Fehler im entgegengesetzten Sinne, wenn ich annehme, es sey gar keine Wärme durch Leitung zugeführt, also es sey

$$dQ = 0.$$

Die Wahrheit wird zwischen beiden extremen Annahmen in der Mitte liegen.

Verfolgen wir die Consequenzen der letzteren, so wird

$$0 = c \frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + c' \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} d\varrho;$$

und wegen dieser Gleichung

$$d\vartheta = \frac{\partial \vartheta}{\partial p} \left(1 - \frac{c}{c'}\right) dp;$$

dann nach Substitution des Werthes

$$d\vartheta = \frac{1}{k\alpha} \frac{c' - c}{c'} \frac{dp}{\varrho}$$

oder

$$\frac{\alpha d\vartheta}{1 + \alpha\vartheta} = \frac{c' - c}{c'} \frac{dp}{p}.$$

Bezeichne ich zur Abkürzung

$$\frac{c' - c}{c'} = n,$$

so folgt durch Integration

$$1 + \alpha\vartheta = h p^n,$$

wo h eine Constante bezeichnet. Sind θ und P die Werthe von Temperatur und Druck zu Anfange des Versuches, so ist ebenso

$$1 + \alpha\theta = h P^n,$$

und hieraus durch Elimination von h

$$\frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha \theta} = \left(\frac{p}{P}\right)^n.$$

Durch diese Gleichung ist die Temperatur als Function des abnehmenden Druckes bestimmt.

Dieses Resultat wende ich auf die obigen Formeln an und führe zugleich als Hypothese das Ergebniss der Maxwell'schen Theorie

$$\eta = \eta_0 \sqrt{1 + \alpha \vartheta}$$

ein, indem ich unter η_0 den Werth des Reibungscoëfficienten bei 0° verstehe. Von der Aenderung des Coëfficienten ζ mit der Temperatur aber sehe ich ab, und dies glaube ich thun zu dürfen, weil ζ als kleine Gröfse nur geringen Einfluss üben kann.

Nach dem früheren ist, wenn $p_2 = 0$ ist,

$$-\frac{dp_1}{p_1^2} = dt \frac{\pi R_1}{16\eta\lambda W_1} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right);$$

und hierin ist unter Anwendung der beiden letzten allgemeinen Formeln auf das vorliegende specielle Problem zu setzen

$$\eta = \eta_0 \sqrt{1 + \alpha \vartheta} = \eta_0 \left(\frac{p_1}{P_1}\right)^{\frac{n}{2}} \sqrt{1 + \alpha \theta}.$$

Dadurch wird erstere Gleichung

$$-\left(1 - \frac{n}{2}\right) \frac{P_1^{1-\frac{n}{2}}}{p_1^{2-\frac{n}{2}}} dp_1 = \frac{dt}{H}$$

wenn die constante Gröfse

$$\left(1 - \frac{n}{2}\right) \frac{\pi P_1 R^4 \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right)}{16\lambda W_1 \eta_0 \sqrt{1 + \alpha \theta}} = \frac{1}{H}$$

gesetzt wird; und es wird durch Integration

$$\frac{P_1^{1-\frac{n}{2}}}{p_1^{1-\frac{n}{2}}} - 1 = \frac{t}{H}$$

oder

$$\frac{t p_1^{1-\frac{n}{2}}}{p_1^{1-\frac{n}{2}} - p_1^{1-\frac{n}{2}}} = H,$$

also gleich einer Constanten. Diese Formel tritt an die Stelle der früheren, in welche sie übergeht, wenn n vernachlässigt wird.

Nun ist für atmosphärische Luft $n = 0,41$. Ich setze daher

$$\frac{n}{2} = 0,21.$$

Berechne ich mit diesem Werthe H aus den zuletzt besprochenen Beobachtungen, so erhalte ich die in folgender Tabelle zusammengestellten Werthe; denselben füge ich zur Vergleichung die schon angegebenen von G , welche unter der Voraussetzung constanter Temperatur berechnet worden sind, wieder bei.

p_1	t	H	G	Mittel
30"	0"			
25	327	2130	1635	1882
20	807	2137	1614	1875
18	1074	2160	1611	1885
16	1389,5	2159	1588	1873
14	1820,5	2204	1593	1898
12	2378,5	2239	1586	1912
10	3150,5	2280	1573	1926

Es zeigt sich, wie es sich theoretisch voraussehen liefs, dafs die beiden extremen Voraussetzungen zu Zahlenreihen von entgegengesetztem Verhalten geführt haben; H nimmt ebenso zu, wie G ab, so dafs das Mittel aus beiden fast constant ist. Man wird also annehmen können, dafs bei vollkommen strenger Berechnung der Versuche man zu vollkommen constanten Resultaten gekommen seyn würde. Die besprochenen Anomalien scheinen demnach in dem angegebenen Grunde ihre richtige Erklärung zu finden.

Auffallend bleibt nur, dafs diese Anomalien sich nur

bei der zweiten Graham'schen Beobachtungsmethode zeigen und nicht auch bei der ersten. Man sollte sie auch bei dieser vermuthen. Denn bei Anwendung dieser Methode verdichtet sich das Gas bei seiner Strömung, wie es bei der zweiten Methode verdünnt wird; es müßte also eine störende Erwärmung eintreten, wie ich soeben eine störende Abkühlung angenommen habe.

Es findet aber ein wesentlicher Unterschied statt. Die Abkühlung bei der zweiten Methode tritt nämlich theils in dem Compressionsgefäße, also vor dem Eintritte in die Röhre ein, theils in der Röhre selbst. Bei der ersten Methode aber findet die Erwärmung theils in der Röhre statt, theils nach dem Austritte aus derselben in dem Recipienten, in welchem sich das Gas sammelt. Diese letztere Erwärmung im Recipienten wirkt nicht störend auf den Versuch, und von der im Rohre eintretenden glaube ich annehmen zu dürfen, daß sie sofort durch Wärmeleitung nach außen wieder ausgeglichen wird. Dann ist also die im vorigen Paragraphen für diese Methode entwickelte Theorie streng richtig, und nur für die zweite Methode ist eine Correction wegen der Temperaturänderung nöthig. Von dieser darf dann, wie es geschehen ist, der Theil vernachlässigt werden, der aus der im Rohre eintretenden Abkühlung sich herschreibt.

§. 4.

Reduction auf absolutes Maas. Aeußere Reibung.

Abgesehen von einzelnen Abweichungen, die in den Fehlern der Apparate und der Messungen ihre genügende Erklärung finden, zeigen die in den vorigen Paragraphen aus Graham's Beobachtungen hergeleiteten Zahlen, daß das Poiseuille'sche Gesetz auch für die Strömung von Gasen durch Capillarröhren gültig bleibt. Wenigstens wird dieses Gesetz in Hinsicht auf zwei Punkte durch die Erfahrung bestätigt, sowohl was die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom treibenden Drucke, als auch von der Länge der Röhre betrifft. Doch bleibt ein wichtiger

Punkt unerledigt, und der ist leider aus Graham's Beobachtungen nicht zu beweisen, nämlich das Gesetz, nach welchem die mittlere Geschwindigkeit von dem Durchmesser der Röhre abhängt.

Es ist freilich durch die bisher gegebenen Vergleichen zwischen Theorie und Erfahrung als bewiesen anzusehen, daß die Constante der inneren Reibung der Gase von dem Drucke unabhängig ist. Wir bekommen aber durch dieselben keine Aufklärung über den absoluten Werth jener Constanten, noch auch darüber, ob außer der inneren Reibung der Gase noch eine äußere anzunehmen ist, oder mit anderen Worten, ob die Gase an der Oberfläche der festen Körper haften oder an derselben gleiten. Diese Fragen wären durch eine vollständige Prüfung des Poiseuille'schen Gesetzes zu beantworten.

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich mich für die Ansicht ausgesprochen, daß die Luft an festen Körpern so fest haften, daß an der Oberfläche keine Gleitung stattfindet. Ich habe diese Ansicht unterstützt durch Beobachtung der Schwingungen zweier Apparate, deren einer messingene, der andere gläserne Scheiben trug. Es zeigte sich, daß die Luft auf beide Apparate trotz ihrer verschiedenen Substanz mit gleich starker Reibung wirkt. Ich habe hieraus geschlossen, daß die Constante der äußeren Reibung der Luft an festen Körpern E einen sehr bedeutenden Werth besitze, und daß demgemäß die Gleitungsconstante

$$\zeta = \frac{\eta}{E}$$

eine sehr kleine Größe sey.

Selbstverständlich hat diese Größenbestimmung nur relative Bedeutung, und es kommt in jedem Falle auf die stattfindenden Bedingungen an, ob die Größe ζ vernachlässigt werden darf. Wenn dies bei der Berechnung von Schwingungsbeobachtungen ohne merklichen Fehler geschehen konnte, so folgt daraus noch nicht, daß es auch für Messungen der Luftströmung in engen Röhren gestattet

ist. Diefes letztere ist im Gegentheile sehr zweifelhaft; denn in der in §. 1. aufgestellten Formel, welche das Poiseuille'sche Gesetz als speciellen Fall enthält, kommt ζ mit dem Factor $\frac{1}{R}$ behaftet vor, der einen sehr bedeutenden Werth hat, wenn der Radius R des Rohres, wie es bei den Experimenten der Fall ist, klein ist. Dagegen würde bei Beobachtungen, die nach der Coulomb'schen Schwingungsmethode ausgeführt sind, die Berücksichtigung des Gleitens der Luft an den festen Theilen des Apparats nur einen sehr geringen Einfluß auf das Resultat der Rechnung ausüben; denn es würde dadurch in die der Berechnung zu Grunde gelegte Formel ein von ζ abhängendes Correctionsglied eingeführt, welches dem Radius der angewandten Scheibe annähernd umgekehrt proportional, also sehr klein ist. Man ist demnach bei Anwendung dieser Methode weit eher berechtigt, die Gleitungsconstante ζ zu vernachlässigen oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Constante E der äußeren Reibung der Luft an festen Körpern als eine Gröfse von bedeutendem Werthe anzusehen, als dieses bei der Untersuchung der Strömung in Röhren geschehen darf.

Trotz dieser Zweifel versuche ich aber zunächst, ob auch bei Versuchen dieser Art die Gleitung der Luft an der Röhrenwand vernachlässigt werden darf. Ich setze also das Poiseuille'sche Gesetz als vollständig gültig voraus und berechne nach demselben aus Graham's Beobachtungen die innere Reibungsconstante der Luft.

Nun sind aber sehr wenige unter den Beobachtungen zu diesem Zwecke geeignet, weil die nöthigen Angaben über die Weite der Röhren fehlen. Es ist freilich von mehreren Röhren gesagt, wie viel Quecksilber sie fassen; aber theils ist, wie bei den etwa 20 Fufs langen Röhren E und H , diese Messung an nur zolllangen Bruchstücken ausgeführt worden, ohne dafs eine Prüfung ihrer gleichförmigen Weite vorgenommen wäre; theils waren die

Röhren, wie die Röhre *K*, nicht cylindrisch, sondern von platter Oeffnung¹⁾. Bei der oben besprochenen Kupfer-
röhre ist freilich ebenfalls eine Messung des Durchmessers
mitgetheilt, aber diese Messung muß einen zu kleinen
Werth geliefert haben; denn sie ist nicht an der Röhre
selbst ausgeführt worden, sondern an einem Eisendraht,
welcher beim Ziehen der Röhre als Dorn in derselben
steckte; und dieser war, nach der ganzen Beschreibung zu
schließen, unzweifelhaft dünner, als die Röhre weit. Aus
diesen Gründen sind zu jenem Zwecke nur die Beobachtun-
gen zu verwerthen, welche mit der Röhre *C* ausgeführt sind.
Der Durchmesser ist durch Wägung des Quecksilbers be-
stimmt worden, das die ganze Röhre füllte, ehe sie in ihre
drei Stücke zerbrochen wurde. Es ergab sich auf diese
Weise der Durchmesser

$$2R = 0,00539$$

in englischen Zollen. Wegen der geringen Länge der
Röhre — alle drei Stücke zusammen 7 Zoll — ist eine
merkliche Ungleichheit der Weite nicht zu fürchten.

In §. 2. ist aus den mit dieser Röhre angestellten Beob-
achtungen eine GröÙe *D* berechnet, welche die Bedeutung
hat, daß

$$\frac{1}{D} = \frac{\pi p_1 R^4}{8\eta} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right)$$

ist, welche also bei Vernachlässigung von ζ

$$D = \frac{8\eta}{\pi p_1 R^4}$$

wird. Die Mittelwerthe dieser GröÙe sind nach der dort
mitgetheilten Tabelle: (S. 279):

¹⁾ Die Theorie läßt sich freilich leicht auf ein Rohr von elliptischem
Querschnitte ausdehnen; zur Berechnung der Versuche genügt dann aber
nicht die Kenntniß des Querschnitts, sondern beider Axen. Das Poi-
ssuille'sche Gesetz lautet dann für $\zeta = 0$

$$V = \pi t \frac{p_1^3 - p_2^3}{2p} \frac{1}{8\eta l} \frac{2a^3 b^3}{a^2 + b^2},$$

wo *a* und *b* die Halbaxen der Ellipse sind. (Vergl. E. Mathieu,
Compt. rend. T. 57, p. 320.)

	Erste Reihe $\lambda = 1''$	Zweite Reihe $\lambda = 2''$	Dritte Reihe $\lambda = 4''$
Luft	$D = 22,51$	$D = 19,90$	$D = 19,98$
Sauerstoff	24,72	22,11	22,37
Wasserstoff	10,08	9,74	—
Kohlensäure	20,84	—	—

Berechne ich aus diesen Zahlen nach der soeben angegebenen Formel, also unter Vernachlässigung von ζ , den Werth von η , so finde ich, unter Rücksicht auf die an D noch anzubringende Reduction auf natürliche Logarithmen und auf absolute Werthe des Druckes, folgende Werthe dieser GröÙe, bezogen auf Centimeter und Zeitsekunden.

	Erste Reihe	Zweite Reihe	Dritte Reihe
Luft	$\eta = 0,000206$	$\eta = 0,000177$	$\eta = 0,000178$
Sauerstoff	0,000216	0,000197	0,000199
Wasserstoff	0,000088	0,000087	—
Kohlensäure	0,000182	—	—

Die Zahlen der ersten Reihe verdienen, wie bereits bemerkt, wegen der geringen Länge der Röhre $\lambda = 1$ Zoll wenig Vertrauen; die der zweiten und dritten Reihe sind in guter Uebereinstimmung.

Vergleicht man aber den gefundenen Werth der Reibung der atmosphärischen Luft

$$\eta = 0,000178$$

mit denjenigen, welche aus der Beobachtung des Einflusses der Luft auf Pendelschwingungen hergeleitet sind, so findet sich wenig Uebereinstimmung. Stokes hat aus Baily's Messungen berechnet¹⁾

$$\eta = 0,000104;$$

aus Bessel's Bestimmungen habe ich erhalten²⁾

$$\eta = 0,000275,$$

noch größere Werthe aus den Beobachtungen Girault's, und aus meinem eigenen Werthe, welche mit Bessel's Bestimmung in genügender Uebereinstimmung sind. Von der Stokes'schen Berechnung habe ich nachgewiesen, daß

1) Siehe meine erste Abhandlung. Pogg. Ann. Bd. 125, 193.

2) Ebendasselbst S. 195.

die ihr zu Grunde liegenden Hypothesen nicht mit hinlänglicher Genauigkeit erfüllt sind; ich habe mich daher für die Bessel'sche Bestimmung als für die richtigste entschieden. Die neue Bestimmung aus Graham's Beobachtungen ist beträchtlich kleiner ausgefallen.

Diese Abweichung aus den Fehlern der Beobachtungen zu erklären, scheint mir nicht wohl möglich zu seyn: vielmehr glaube ich, daß sie in den nur angenähert richtigen Voraussetzungen der theoretischen Berechnung ihren Grund findet. Diese Voraussetzungen sind entweder solche, welche in die Theorie des einen oder des anderen Experiments mathematischer Schwierigkeiten wegen eingeführt worden sind, oder es ist die Vernachlässigung der äußeren Reibung.

Der erstere Punkt trägt vermuthlich viel zur Vermehrung der Abweichung bei. Denn die Bestimmung der Reibung aus Schwingungsbeobachtungen liefert wegen der Ungenauigkeit der Theorie zu große Werthe der Reibung, während wahrscheinlich aus Beobachtungen der Strömung durch Röhren wegen der nur angenäherten und nicht allgemeinen Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes zu kleine Werthe erhalten werden¹⁾. Man hat aber bis jetzt keinen Grund, die Ungenauigkeit der theoretischen Analyse beider Beobachtungsmethoden für so groß zu halten, daß durch sie jene starke Abweichung erklärt werde. Ich suche daher den Grund derselben einstweilen lieber in der Vernachlässigung der äußeren Reibung.

Ziehe ich diese äußere Reibung der Luft jetzt in Rechnung, so gewinnt die berechnete Zahl 0,000178 die Bedeutung

$$\frac{\eta}{1 + 4 \frac{\zeta}{R}} = 0,000178$$

wenn ζ die Gleitungsconstante der Luft an der Glasröhre bezeichnet. Setze ich dann nach Bessel's Bestimmung

$$\eta = 0,000275,$$

1) S. o. in der Einleitung dies. Abh. S. 258.

so erhalte ich für den Gleitungscoefficienten den Werth

$$\zeta = 0,000935$$

in Centimetern; und hieraus folgt der Reibungscoefficient von Luft gegen Glas

$$E = 0,295$$

ebenfalls in Centimetern.

Es ist nicht ohne Interesse, den Werth des gefundenen Gleitungscoefficienten ζ der Luft gegen Glas mit denjenigen zu vergleichen, welche Helmholtz für Wasser berechnet hat¹⁾. Aus der Combination eines Versuches von Girard mit den Resultaten Poiseuille's hat er den Werth berechnet, der die Gleitung von Wasser an Kupfer bestimmt, und gefunden

$$\zeta = 0,0398$$

Centimeter; ferner hat er aus Versuchen von v. Piotrowski geschlossen, daß die Reibung zwischen Wasser und Gold von einem Gleitungscoefficienten

$$\zeta = 0,235$$

Centimeter abhängt. Durch die Vergleichung dieser Zahlen mit der für Luft gefundenen beträchtlich kleineren Zahl zeigt sich, daß die Luft am Glase unverhältnißmäßig fester haftet, als Wasser an Metallen. Diese Folgerung ist mit der Erfahrung in vollkommener Uebereinstimmung, und hierin liegt eine gewisse Bürgschaft für die Richtigkeit der Zahlen.

§. 5.

Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur.

Einen besonderen Grund für die Nothwendigkeit, bei Strömungsversuchen einen Einfluß der äußeren Reibung der Luft an der Röhrenwandung anzunehmen, finde ich noch in der eigenthümlichen Art, wie die Strömungsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängt.

Nach Maxwell's Theorie soll die Reibung der Gase mit der Temperatur zunehmen und zwar so, daß der Coefficient der inneren Reibung der Quadratwurzel aus der

1) Wiener Sitzungsberichte Bd. 46, S. 656, 1860.

sogenannten absoluten Temperatur proportional ist oder auch proportional der Gröſſe

$$\sqrt{1 + \alpha \vartheta},$$

in welcher α den Ausdehnungscoefficienten der Gase, ϑ die Temperatur bezeichnet. Nach der in §. 1 dieser Abhandlung entwickelten Theorie ist nun die Zeit, welche ein bestimmtes Gasvolumen braucht, durch eine Röhre zu strömen, dem Reibungscoefficienten desselben proportional, oder strenger der Gröſſe

$$\frac{\eta}{1 + 4 \frac{\zeta}{R}},$$

welche sich bei Vernachlässigung von ζ in den Reibungscoefficienten η verwandelt. Ist also diese Vernachlässigung gestattet, so würde sich nach diesen theoretischen Betrachtungen ergeben, daß die Strömungszeit eines Gases der Gröſſe

$$\sqrt{1 + \alpha \vartheta}$$

proportional oder der Quadratwurzel aus seiner Dichtigkeit umgekehrt proportional seyn würde.

Jene Vernachlässigung von ζ wird aber zweifelhaft, wenn der Radius R der Röhre sehr klein ist. Denn es ist

$$\frac{\eta}{1 + 4 \frac{\zeta}{R}} = \frac{RE\eta}{4\eta + RE},$$

und diese Gröſſe verwandelt sich, wenn R sogar so klein ist, daß es gegen

$$\zeta = \frac{\eta}{E}$$

vernachlässigt werden darf, in die kleine Gröſſe

$$\frac{1}{4} RE.$$

Dann wäre also bei sehr engen Röhren die Strömungszeit eines Gases nicht der inneren Reibung desselben η , sondern seiner äußeren E an der Röhrenwandung proportional.

Wenn nun beide Coefficienten η und E in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht demselben, sondern

verschiedenen Gesetzen folgen, so würde die Geschwindigkeit eines durch eine sehr enge Röhre strömenden Gases von der Temperatur einen anderen Einfluss erleiden, als die Geschwindigkeit desselben Gases in einer etwas weiteren Röhre.

Dieses merkwürdige Verhalten hat Graham wirklich beobachtet¹⁾. Ich glaube hieraus schliessen zu müssen, daß das letzte Raisonement der Begründung nicht entbehrt. Ich schliesse also erstens, daß die Gleitungsconstante ζ eines Gases an Glas einen Werth hat, der für Versuche dieser Art nicht vernachlässigt werden darf; und zweitens schliesse ich, daß diese Gleitungsconstante ζ sich mit der Temperatur in einem anderen Verhältnisse ändert als die Constante η der inneren Reibung der Luft.

Graham's Beobachtungen haben zunächst das allgemeine Resultat geliefert, daß kalte Luft rascher transpirirt wird als warme²⁾, obwohl erstere dichter ist als letztere. Hieraus folgt also, daß der Reibungscoëfficient warmer Luft grösser ist als der kälter, wie es Maxwell's Theorie verlangt.

Ferner beobachtete er bei einer Röhre K von der Weite der gewöhnlich angewandten, daß die Transpirationszeiten bei verschiedenen Temperaturen nahezu im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln aus der Dichtigkeit der Luft bei diesen Temperaturen stehen. Es wurde gefunden:³⁾

Temperatur	Strömungszeit	$\frac{t}{\sqrt{1+\alpha\vartheta}}$
$\vartheta = 41^\circ \text{ F.} = 5^\circ \text{ C.}$	$t = 794'',7$	787,5
$\vartheta = 58^\circ \text{ F.} = 14^\circ,4 \text{ C.}$	$t = 814''$	793,3

Die berechneten Werthe der letzten Columnne stimmen also in der That bis auf weniger als 1 Proc. überein und bestätigen innerhalb dieser Gränze die Maxwell'sche Theorie auch in diesem Punkte.

1) *Phil. Tr.* 1849, p. 387.

2) *Phil. Tr.* 1846, p. 593, 2; 1849, p. 386.

3) *Phil. Tr.* 1846, p. 593, 2.

Dieses Resultat seiner ersten Untersuchung modificirt Graham in seiner zweiten Abhandlung dahin, dass nur für weitere Röhren die Strömungszeit der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit bei verschiedenen Temperaturen umgekehrt proportional sey. Er führt noch einige Beobachtungsreihen ¹⁾ an, die mit der Glasröhre *M* und der Kupferröhre ausgeführt sind. Die Resultate derselben und ihrer Berechnung sind folgende.

Röhre *M*.

Beobachtete Werthe der Strömungszeit.

Temp.	Luft	Kohlensäure	Wasserstoff
32° F.	1054,1	857,9	545,4
59	1092,8	897,4	557,8
86	1133,4	931,5	577,7
113	1175,7	969,4	598,8
140	1211	993,9	615,9

Berechnete Werthe der auf 0° C. reducirten Strömungszeit $\frac{t}{\sqrt{1+\alpha\theta}}$.

Temp.	Luft	Kohlensäure	Wasserstoff
0° C.	1054,1	857,9	545,4
15	1063,9	873,7	543,1
30	1075,8	884,1	547,1
45	1089,3	898,1	554,8
60	1096,4	899,8	557,6

Kupferröhre.

Temperatur		Strömungszeit von Luft	
		beobacht.	reducirt
60° F.	15° C.	853 ⁹	829,7
116	46,7	899	830,7
152	66,7	924,5	828,8

Röhre *M*.

Temperatur		Strömungszeit von Luft	
		beobacht.	reducirt
59° F.	15° C.	1106,5	1077,3
203	95	1286,4	1107,9

1) *Phil. Tr.* 1849, p. 386—88.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß meistens die angebrachte Reduction durch Division durch die Quadratwurzel aus $1 + \alpha \theta$ nicht vollkommen ausreicht, aber doch annäherungsweise genügt.

Das Verhalten gestaltet sich aber wesentlich anders bei Röhren von sehr geringer Weite. Bei solchen ist die Strömungszeit nicht der Quadratwurzel aus der der Temperatur entsprechenden Dichtigkeit, sondern dieser Dichtigkeit selbst umgekehrt proportional. Es findet also bei solchen Röhren kein Unterschied statt zwischen dem Einflusse einer Dichtigkeitsänderung durch eine Aenderung der Temperatur und dem einer Veränderung der Dichtigkeit durch eine Aenderung des Druckes.

Dieses ergibt sich namentlich aus Beobachtungen, die mit einer Röhre V angestellt sind. Diese Röhre war nur 3" lang, aber so eng, daß sie fast 200fach stärkeren Widerstand bot als die Kupferröhre von 11'8" Länge. Es wurde nach der zweiten Beobachtungsmethode (s. oben §. 3) experimentirt. Ich habe daher aus den Beobachtungsdaten die nach der Theorie constante Gröfse

$$A = \frac{t}{\log \left(\frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} \right)}$$

berechnet. Die Resultate enthält folgende Tabelle. Der Barometerdruck betrug $p_2 = 29''57$.

Temp. 50° F. = 10° C.		Temp. 203° F. = 95° C.	
$p_1 - p_2$	t	A	t
17	0"	0"	
16	1370	65270	2329 111000
15	2815	65160	4771 110400
14	4356	64760	7372 109600
	Mittel	65060	Mittel 110300

Die erhaltenen Werthe erweisen sich also für jede Versuchsreihe sehr nahe constant, aber sehr beträchtlich mit der Temperatur veränderlich. Die theoretische Bedeutung dieser Zahlenwerthe ist nun leider nicht vollkommen klar; denn es ist nicht angegeben, ob bei den Versuchen bei hoher

Temperatur der ganze Apparat erwärmt wurde oder bloß die Röhre; es ist also zweifelhaft, ob das Gas seine Temperatur bereits im Reservoir vor der Bewegung erhielt, oder erst während der Bewegung in der Röhre. Diefes macht für Versuche dieser Art einen Unterschied, während für die oben besprochenen Versuche nach der anderen Methode dieser Punkt gleichgültig ist. Die zu Anfange des §. 3 angeführte Formel

$$W_1 dp_1 = -p_1 dV_1$$

enthält nämlich die Voraussetzung, daß das in der Zeit dt ausgeströmte Volumen dV_1 dieselbe Temperatur besaß, als es sich in dem Raume W_1 des Compressionsgefäßes befand. Wird aber das Gas erst in der Röhre auf die Temperatur θ gebracht, so ist statt dieser Formel zu setzen

$$\frac{W_1 dp_1}{1 + \alpha \theta} = -\frac{p_1 dV_1}{1 + \alpha \theta},$$

wenn θ die Temperatur des Compressionsgefäßes ist. Dadurch wird die Bedeutung der Constante A

$$\frac{1}{A} = \frac{\pi p_1 R^2 \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R}\right)}{8 \eta \lambda W_1 \text{ Log nat } 10} \frac{1 + \alpha \theta}{1 + \alpha \theta},$$

während im anderen Falle der zweite Factor fehlt.

Obwohl, wie gesagt, Graham die Anordnung seines Experimentes nicht angiebt, so kann doch kein Zweifel seyn, daß bei demselben nur die Röhre erwärmt wird; denn er macht auf die Nothwendigkeit aufmerksam, eine Reduction der Zahlen vorzunehmen, welche sonst keinen Sinn haben würde. Ich bringe daher die soeben aufgestellte Formel zur Anwendung. Nach derselben ergibt sich, daß sich A mit der Temperatur ändern wird, wie die Größe

$$\frac{\eta(1 + \alpha \theta)}{1 + 4 \frac{\zeta}{R}}.$$

Man hat nun aus den gefundenen Mittelwerthen von A :

A	$\frac{A}{(1+\alpha\vartheta)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{A}{(1+\alpha\vartheta)^2}$
65060	61650	61957
110300	70500	60726

Daraus folgt, daß sich A fast so rasch mit der Temperatur ändert, wie das Quadrat von $1+\alpha\vartheta$. Demnach ergibt die Beobachtung der Strömung durch diese enge Röhre, daß die Gröfse

$$\frac{\eta}{1+4\frac{\zeta}{R}} = a(1+\alpha\vartheta)$$

ist, wo a von der Temperatur unabhängig ist.

Dasselbe Resultat ergeben andere Beobachtungsreihen, die mit einem Bündel sehr feiner Röhren angestellt sind.

Dagegen folgte aus den früheren Bestimmungen mit weiteren Röhren, daß

$$\frac{\eta}{1+4\frac{\zeta}{R}} = b\sqrt{1+\alpha\vartheta}$$

wo ebenfalls b von ϑ unabhängig ist. Dieser Widerspruch scheint am einfachsten seine Erklärung darin zu finden, daß η und ζ beide von der Temperatur abhängen; und zwar würde man, wie aus dem oben gesagten hervorgeht, anzunehmen haben, daß die Constante der inneren Reibung η der Quadratwurzel aus $1+\alpha\vartheta$ proportional mit der Temperatur ϑ wächst:

$$\eta = \eta_0 \sqrt{1+\alpha\vartheta};$$

dagegen wird die Constante E der Reibung von Luft an Glas proportional der Gröfse $1+\alpha\vartheta$ selber seyn:

$$E = E_0(1+\alpha\vartheta);$$

daraus ergibt sich dann die Gleitungsconstanten

$$\zeta = \frac{\eta}{E} = \frac{\zeta_0}{\sqrt{1+\alpha\vartheta}},$$

so daß also die Gleitung mit wachsender Temperatur abnimmt.

Es ist von Interesse, daß diese Gesetze nicht allein für die atmosphärische Luft gelten, sondern für alle Gase. Denn

nach Grahams Beobachtungen stehen die Zeiten, während welcher zwei verschiedene Gase unter gleichen Umständen durch eine Röhre strömen, immer in demselben constanten Verhältnisse, bei jeder Temperatur bis zu $347^{\circ}\text{F.} = 175^{\circ}\text{C.}^1)$

§. 6.

Reibung verschiedener Gase.

Die soeben erwähnte Beobachtung Graham's ist enthalten in einer viel allgemeineren Erfahrung, in welcher der hauptsächlichste Werth seiner Untersuchungen zu suchen ist. Dieselben haben gezeigt, *dass das Verhältniss der Transpirationszeiten zweier Gase immer denselben constanten Werth hat*, wofür die Strömung unter sonst gleichen Umständen, also bei gleichen Werthen des Druckes und der Temperatur und in demselben Apparate stattfindet. Die Zahlenwerthe, welche diese constanten Verhältnisse für die verschiedenen Gase ausdrücken, nennt Graham die *Transpirationscoefficienten*. Die in ihnen enthaltene Einheit ist so gewählt, dass der Transpirationscoefficient des Sauerstoffs $= 1$ wird.

Die Uebereinstimmung der aus verschiedenen Versuchen Graham's hervorgehenden Werthe eines solchen Transpirationscoefficienten ist meistens überraschend groß. So schwanken z. B. die Mittelwerthe des Transpirationscoefficienten der atmosphärischen Luft in den einzelnen Beobachtungsreihen nur zwischen den Gränzen

0,885 und 0,906,

bei Stickstoff zwischen

0,870 und 0,877.

Bei anderen Gasen zeigen sich größere Abweichungen, z. B. bei der Kohlensäure, für welche eine Bestimmung²⁾ den Werth

0,7346, =

eine andere³⁾

0,8104

ergab.

1) Phil. Tr. 1849, p. 386.

2) Tabelle VII, S. 361, Phil. Tr. 1849.

3) Tabelle XIV, S. 600, Phil. Tr. 1846.

Diese Abweichungen verrathen eine geringe Veränderlichkeit der Coëfficienten, welche zwar meistens zu klein ist, gemessen zu werden, deren Regelmäßigkeit sich aber dennoch in einigen Fällen nachweisen läßt. Um dies zu zeigen, benutze ich als Beispiel die Bestimmungen des Coëfficienten der atmosphärischen Luft, bei denen sich eine geringe Abnahme mit wachsendem Drucke zu erkennen giebt. Die Beobachtungen¹⁾ wurden nach der ersten Methode mit sehr verschiedenen Röhren ausgeführt. Es wurde also gemessen, welche Zeit für Luft und für Sauerstoff erforderlich war, damit in dem Recipienten einer Luftpumpe, in welchen das Gas einströmte, der Druck von einem gewissen Anfangswerthe zu einem bestimmten Endwerthe stieg. Ich ordne ihre Resultate nach den zunehmenden Werthen dieser beiden Größen oder nach den abnehmenden Werthen der Höhe einer Quecksilbersäule, deren Unterschied von der Barometerhöhe den Druck im Recipienten angab; und ich gebe außer dem Mittelwerthe des Coëfficienten den größten und den kleinsten unter denjenigen an, welche zur Berechnung des Mittelwerthes gedient haben.

Manometer- stand	Zahl der Messungen	Transpirationscoëfficient		
		Mittel	Größter Werth	Kleinsten Werth
28 — 24"	12	0,9002	0,9036	0,8972
28 — 20	9	0,9014	0,9138	0,8951
24 — 20	4	0,8998	0,9051	0,8954
20 — 12	12	0,8995	0,9149	0,8904
12 — 8	10	0,8978	0,9063	0,8931
12 — 4	4	0,8992	0,9061	0,8914
8 — 4	4	0,8861	0,9054	0,8657
4 — 2	7	0,8861	0,9038	0,8657

Die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen zeigen deutlich die erwähnte Abnahme; es geben aber die beigefügten größten und kleinsten Werthe zugleich zu erkennen, daß die Größe dieser Abnahme von derselben Ordnung ist, wie die möglichen Fehler der Messungen.

1) Enthalten in den Tabellen VIII bis XXXV der ersten Abhandlung.
P. A. Tr. 1846.

Häufig ändern sich ferner die gefundenen Werthe der Transpirationscoefficienten ein wenig mit der Temperatur. Besonders auffallend zeigt dies die Kohlensäure, welche überhaupt die am wenigsten constanten Resultate liefert. Graham giebt folgende Zahlenreihe an¹⁾.

Temperatur	Transpirationscoefficient
60° F. = 15°,6 C.	0,7418
203 = 95,0	0,7541
299 = 148,3	0,7741
347 = 175,0	0,7855

Vielfach erscheint es auch wahrscheinlich, daß die Coefficienten von den Dimensionen der Röhre nicht ganz unabhängig sind. Doch ist ein sicherer Schluß hierüber nicht möglich, weil immer beide Dimensionen der Röhre, Länge und Weite, gleichzeitig geändert werden.

Alle diese Aenderungen sind jedoch sehr gering, so daß es vor der Hand genügt, sie vollständig unberücksichtigt zu lassen. Ich betrachte daher das Graham'sche Gesetz von der Constanz des Transpirationscoefficienten als exact richtig und untersuche, welche Folgerungen sich aus dieser Eigenschaft des Transpirationscoefficienten über den Reibungscoefficienten ergeben. Dieselben haben jedenfalls den Werth angenähert, wenn auch nicht vollkommen richtiger Resultate.

Der Transpirationscoefficient eines Gases ist das Verhältniß der Strömungszeit desselben zu der des Sauerstoffs, wenn beide unter gleichen Umständen durch eine Röhre fließen. Nach den in den ersten drei Paragraphen dieser Abhandlung entwickelten Formeln verhalten sich die Strömungszeiten zweier Gase, bei Anwendung desselben Apparates, und die Gränzen des Druckes als gleich vorausgesetzt, wie die Werthe der Gröfse

$$\frac{\eta}{1 + 4 \frac{\zeta}{R}}$$

in welcher η und ζ Reibungs- und Gleitungscoefficient und

1) Ph. Tr. 1849, p. 387.

R den Radius der angewandten Röhre bezeichnet. Demnach sind die Graham'schen Transpirationscoëfficienten nichts anderes als die relativen Werthe der Gröfse

$$\frac{\eta}{1 + 4 \frac{\zeta}{R}},$$

bezogen auf den derselben Gröfse für den Sauerstoff als Einheit. Von diesen Werthen gilt also alles oben von den Transpirationscoëfficienten Gesagte. Sie sind also unabhängig vom Drucke und von der Temperatur des Gases sowie von den Dimensionen des angewandten Apparates.

Das letztere ist streng genommen, da die angegebene Gröfse noch von dem Radius R der Strömungsröhre abhängt, nur möglich, wenn die Gleitungsconstante ζ zu der Reibungsconstante η in einem Verhältnisse steht, welches für alle Gase gleichen Werth hat. Wegen der Bedeutung von ζ

$$\zeta = \frac{\eta}{E}$$

ist diese Forderung mit der andern identisch, *dafs alle Gase eine gleiche Constante der äufseren Reibung E besitzen sollten.*

Es scheint mir sehr wohl möglich zu seyn, dafs diese Uebereinstimmung aller Gase wirklich stattfindet, ebenso wie man auch in manchen anderen Dingen vollkommene Gleichheit der Eigenschaften aller Gase anzunehmen pflegt. Es ist aber nicht nöthig, die Constante der äufseren Reibung für alle Gase *genau* gleich anzunehmen; vielmehr genügt es, wenn sie für alle Gase nur annäherungsweise gleichen Werth hat. Denn die Gröfse E übt wegen der Kleinheit des Coëfficienten ζ nur geringen Einfluß auf den Werth des Transpirationscoëfficienten aus. Dieser wird daher von dem Radius R ohne die strenge Erfüllung jener Voraussetzung nahezu unabhängig, wenn nur für alle Gase E hinreichend grofs, also ζ klein genug ist.

Ist aber dies der Fall, so gilt alles, was Graham von den Transpirationscoëfficienten behauptet hat, ebenfalls von

den relativen Werthen der Reibungscoefficienten verschiedener Gase. Die absoluten Werthe der Reibungsconstanten haben also die Eigenschaft, sich alle nach denselben Gesetzen mit dem Drucke und der Temperatur zu verändern; ein Resultat, welches bereits mehrfach erwähnt worden ist¹⁾).

Zugleich mit diesem Ergebniss gewinnen wir die Möglichkeit, die absoluten Werthe der Reibungscoefficienten verschiedener Gase aus den Transpirationscoefficienten Graham's numerisch zu bestimmen, wenn nur für ein einziges Gas der Reibungscoefficient in absolutem Maasse bekannt ist. Denn nach dem vorigen verhalten sich die Reibungscoefficienten, wenigstens angenähert, wie die Transpirationscoefficienten.

Die nach diesem Principe ausgeführte Rechnung habe ich auf die Bestimmung des Reibungscoefficienten der atmosphärischen Luft

$$\eta = 0,000275$$

in Centimetern und Secunden gegründet, welche ich in meiner ersten Abhandlung aus Beobachtungen von Bessel und von mir hergeleitet habe. Die so gefundenen Werthe der Reibungscoefficienten von 18 anderen Gasen sind in folgender Tabelle ihrer Gröfse nach zusammengestellt. Die in der ersten Columnne aufgeführten Werthe der Transpirationscoefficienten sind die Mittelwerthe aus den sämmtlichen Bestimmungen Graham's.

	Transpirations- Coefficient	Reibungs- Coefficient
Sauerstoff	1,000	0,000306
Luft	0,899	275
Stickoxyd	0,878	269
Stickstoff	0,873	267
Kohlenoxyd	0,870	266
Kohlensäure	0,755	231
Stickoxydul	0,752	231

1) S. den Schluss des vorigen §., ferner erste Abhandlung Pogg. Ann. Bd. 125, S. 190.

	Transpirations- Coefficient	Reibungs- Coefficient
Chlorwasserstoff	0,736	0,000225
Chlor	0,687	210
Schweflige Säure	0,654	200
Schwefelwasserstoff	0,616	188
Sumpfgas	0,555	174
Methylchlorid	0,547	167
Oelbildendes Gas	0,516	158
Ammoniak	0,511	156
Cyan	0,506	155
Aethylchlorid	0,499	153
Methyläther	0,483	148
Wasserstoff	0,439	134

Es scheint nicht, daß in dieser Zahlenreihe ein einfaches Gesetz von allgemeiner Gültigkeit enthalten ist. Es muß allerdings auffallen, daß zwei Paare von Stoffen darunter sind, welche gleiches Moleculargewicht und gleiche Reibung besitzen, nämlich erstens Stickstoff und Kohlenoxyd, und zweitens Kohlensäure und Stickoxyd¹⁾. Doch hat das ölbildende Gas ebenfalls dasselbe Moleculargewicht wie die ersten beiden Gase, dagegen einen ganz verschiedenen Reibungscoefficienten; und umgekehrt hat Stickoxyd denselben Reibungscoefficienten bei anderem Moleculargewicht. Ein derartiges Gesetz ist aber auch nicht zu erwarten. Denn die Reibung hängt nicht allein von dem Moleculargewicht ab, sondern außerdem noch von der Größe und Geschwindigkeit der Theilchen²⁾.

Ich schliesse diese Arbeit mit dem Geständnisse, daß mich manche Theile derselben nicht befriedigen. Dennoch aber habe ich geglaubt, sie veröffentlichen zu sollen, um den Resultaten meiner ersten Abhandlung über diesen Ge-

1) Andere ähnliche einfache Beziehungen hat Graham zusammengestellt. *Ph. Tr.* 1849, p. 390.

2) Vergl. Maxwell, *Phil. mag.* 4th ser. Vol. 19, p. 32; ferner meine erste Abhandlung, *Pogg. Ann.* Bd. 125, S. 596.

genstand die Stützen nicht zu entziehen, welche Graham's ausgezeichnete Beobachtungen für sie enthalten. Ich bin dabei zu weiteren Folgerungen aus diesen Beobachtungen gelangt, welche weniger fest bewiesen, nur wahrscheinlich gemacht werden konnten. Sie vollständig sicher zu stellen, wären erneute Beobachtungen über das Poiseuille'sche Gesetz bei den Gasen nöthig, welche anzustellen ich gegenwärtig durch Beschäftigung mit Untersuchungen nach einer anderen Richtung hin verhindert bin. Ich übergebe deshalb diese Abhandlung in ihrem jetzigen Zustande der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, daß die Lücke dennoch bald ausgefüllt werde, sey es durch mich oder durch einen anderen.

Als festgestelltes Resultat dieser Untersuchung stelle ich hin, *daß der Reibungscoefficient jedes Gases von dem Drucke, unter dem es steht, unabhängig oder doch nur in sehr geringem Grade abhängig ist; ferner daß die Reibung der Gase mit der Temperatur zunimmt, und zwar bei allen Gasen auf gleiche Weise.* Weniger sicher ist dagegen festgestellt, in welchem Verhältnisse die Reibungsconstante mit der Temperatur zunimmt. Ferner bleibt zweifelhaft, ob eine äußere Reibung der Gase an festen Körpern anzunehmen ist, oder ob die Gase an der Oberfläche fester Körper fest haften, sowie welchen Einfluß hierauf die Temperatur und der Druck äußern.

Breslau, im Juli 1865.

Nachschrift.

Nachdem vorstehende Abhandlung bereits zum Drucke abgesandt war, kam mir eine vor kurzem erschienene Arbeit der HH. B. Stewart und P. G. Tait¹⁾ zu Gesichte, in welcher Versuche mitgetheilt werden, die mit den meinen einige Aehnlichkeit haben. Stewart und Tait ließen in einem nahezu luftleeren Raume Scheiben mit gro-

1) *On the heating of a disk by rapid rotation in vacuo. Proceedings of the roy. society, June 15, 1865, Vol. 14, p. 339. Phil. mag. 4th ser. Vol. 30, p. 314.*

fer Geschwindigkeit rotiren und beobachteten die dadurch hervorbrachte Erwärmung der Scheiben. Sie fanden, daß diese Erwärmung nahezu von dem Grade der Verdünnung der umgebenden Luft unabhängig ist.

Dieses Resultat der Beobachtung scheinen nach Angabe der citirten Autoren die HH. Maxwell und Graham als Bestätigung der Vermuthung anzusehen, daß der Reibungscoefficient der Luft von deren Dichtigkeit unabhängig sey. Ich würde mich über diese Uebereinstimmung mit dem Resultate meiner eigenen Beobachtungen sehr freuen, aber ich halte die in Rede stehenden Versuche nicht für einen Beweis jener, allerdings richtigen Vermuthung. Denn die Erwärmung der Scheiben hat nicht allein in der Reibung der Luft ihren Grund, vielmehr bilden die Erschütterungen und Schwingungen, in welche die durch ein Räderwerk in Bewegung gesetzte Scheibe nothwendig gerathen muß, eine nach meiner Meinung unverhältnißmäßig kräftigere Ursache zur Erzeugung von Wärme, und da diese Ursache selbstverständlich von der umgebenden dünnen Luft unabhängig ist, so erklärt sich die erwähnte Beobachtung sehr leicht, sowie auch die andere Erfahrung, daß die Erwärmung der Scheibe in verdünntem Wasserstoffgase ebenso groß war wie in verdünnter Luft.

Ogleich ich demnach die Versuche nicht für geeignet halte, auf die Eigenschaften der Luftreibung zu schließen, so war es mir doch sehr erfreulich, zu erfahren, daß auch Hr. Graham die Ansicht von der Constanz des Reibungscoefficienten der Luft zu der seinigen gemacht hat. Ich schliesse daraus, daß er nicht mehr, wie er früher geneigt war¹⁾, für nöthig hält, die Kräfte, welche die Transpiration der Gase bedingen, von denen zu unterscheiden, von welchen die innere Reibung dieser Medien abhängt. Es ist mir eine besondere Genugthuung, daß somit die Ansichten des Forschers, der die ersten bahnbrechenden Untersuchungen auf diesem Felde anstellte, denjenigen gleichen, welche mich leiteten, als ich die Uebereinstimmung der Theorie

1) *On the motion of gases. Phil. transactions 1846, p. 593.*

der Reibung mit den Ergebnissen seiner Beobachtungen über die Transpiration nachzuweisen suchte. Umsomehr hoffe ich, daß er den Folgerungen, welche ich in der vorstehenden Abhandlung aus seinen werthvollen Versuchen noch habe ziehen können, die Anerkennung ihrer Richtigkeit nicht versagen wird.

Breslau, den 24. November 1865.

II. Studie über die Absorption der Wärme- und Licht-Strahlen; von C. Bohn.

Die Absorption der Wärmestrahlen in partiell diathermanen Körpern ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und von verschiedenen ausgezeichneten Forschern ist ein reiches Material bezüglich der Angaben zusammengebracht worden. Allein die meisten Messungen sind nicht unter einander vergleichbar; man hat zusammengesetzte Erscheinungen beobachtet und sie nicht in ihre einfachen Bestandtheile zerlegt. Es scheint mir deshalb nützlich eine genauere und vollständigere Betrachtung der der Messung unterworfenen Erscheinungen anzustellen, aus welcher sich dann herausstellen muß, wie die Versuche anzuordnen, und wie sie zu berechnen sind, um streng vergleichbare Resultate zu liefern.

Es war früh erkannt worden, daß die Durchlassung der Wärmestrahlen durch einen Körper je nach der Quelle, aus welcher die Wärmestrahlen flossen, verschieden ist. Seitdem verstümmte man nicht bei Mittheilung der Messungsergebnisse anzuführen, ob die Versuche mit Sonnenwärme, mit einer hellen Lampe, mit hell oder schwachglühendem Drahte, mit nur wenig erhitztem Metallblech usw. angestellt wurden. Bald fand sich aber, daß auch die von einer solchen Wärmequelle ausgehenden Strahlen keineswegs gleichartig seyen; man bemerkte zunächst, daß von der

Sonne alle Arten von Wärmestrahlen ausgesendet werden; man erkannte, daß von einer hellen Lampe neben der sogenannten hellen Wärme, die man eben als charakteristisch für die leuchtende Wärmequelle ansah, auch noch sogenannte dunkle Wärmestrahlen ausgehen, wie sie in überwiegender Menge von Körpern ausgegeben werden, deren Temperatur nicht hoch ist und die Glühtemperatur nicht erreicht. Von dem früher gehegten Gedanken, die Temperatur der Wärmequelle bedinge ausschließlich die Art der ausgesendeten Strahlen, mußte man zurückkommen.

Die Scheidung oder Sonderung der einzelnen Gattungen der Wärmestrahlen suchte man dadurch zu erreichen, daß man in den Weg der zusammengesetzten Wärmestrahlenbündel solche partiell diathermane Schirme einschaltete, von denen man wußte, daß sie eine Gattung Wärmestrahlen stark absorbirten, die andere Art aber ziemlich ungehindert durch sich hindurchließen. So wurde eine Auslese oder ein Sieben der Wärmestrahlen erzielt und mit den relativ einfach gewordenen Strahlen wurde dann weiter experimentirt.

Allein ebenso wenig als man durch successive Anwendung farbiger Gläser eine vortheilhafte (wenn überhaupt mögliche) Aussonderung homogenen Lichtes aus einem zusammengesetzten Lichtstrahlenbündel erzielt, ebenso wenig darf man hoffen in der genannten Weise die einfachen Wärmearten zu sondern. Will man aber Genügenderes als bisher über die Absorption des Lichtes oder der Wärme erfahren, so wird es nöthig mit wirklich einfachem Licht, mit wirklich homogener Wärme zu arbeiten. Folgende Erwägung und die am Schlusse dieses Aufsatzes gemachte Bemerkung werden von dieser Nothwendigkeit überzeugen.

Die Spectraluntersuchungen haben gelehrt, daß eine Substanz in sehr beträchtlichem Maße Licht einer gewissen Art aussenden, hingegen Licht der unmittelbar benachbarten Art gar nicht oder nur in verschwindend geringem Maße aussenden kann. Es gilt dies im ganzen Umfange zunächst für Gase und Dämpfe, deren Spectra aus verein-

zelten hellen Linien bestehen. Allein obgleich Flüssigkeiten und feste Körper scheinbar continuirliche Spectra liefern, so ist damit nicht ausgeschlossen, daß sehr rasche Wechsel in der Intensität des ausgesendeten Lichtes für ganz benachbarte Lichtarten stattfinden, ja dieß erscheint mir in hohem Grade wahrscheinlich. Nach den bekannten, wichtigen Untersuchungen, entsprechen sich aber Ausstrahlung und Absorption. Es finden demnach sehr rasche Aenderungen in dem Grade der Absorption statt, wenn die Art des Lichtes sich in fast unmerklicher Weise ändert. Durch den Versuch ist dieß für Gase und Dämpfe nachgewiesen; für Flüssigkeiten und feste Körper findet es nicht in so hohem Maasse statt, allein immerhin sind die Aenderungen in der Absorption bei langsam sich ändernder Lichtart noch sehr rasch. Mögen nun Licht und Wärme identisch seyn, wie Viele annehmen, oder nicht: soviel ist unbezweifelt, daß zwischen ihnen die innigste Analogie besteht. Man ist deshalb berechtigt anzunehmen, daß von zwei Arten von Wärmestrahlen, die sich sonst äußerst wenig von einander unterscheiden, die eine sehr schwach, die andere sehr stark von derselben Substanz absorbirt werden kann. Ganz besonders nahe liegt diese Vermuthung für die Absorption der Wärme in Gasen und Dämpfen. Um also nicht eine Erscheinung zu beobachten, die aus mehreren, sehr verschiedenen, einander theilweise compensirenden, einfacheren Erscheinungen besteht, ist es nöthig bei Untersuchung der Absorption des Lichtes und der Wärme vollkommen homogene Strahlen zu gebrauchen.

Die Qualität des Lichtes ist vollständig bestimmt durch seine Oscillationsdauer. Die Vermuthung liegt nahe, daß auch die Wärmeart durch die ihr zugehörige Oscillationsdauer vollständig bestimmt ist und daß zwei Wärmestrahlen, denen verschiedene Schwingungsdauer zugehört, sich auch in sonstiger Hinsicht unterscheiden. Bei den Lichtstrahlen war dieß leichter zu erkennen, da mit der Oscillationsdauer auch die physiologische Wirkung sich der Art

nach ändert, was bei den Wärmestrahlen nicht der Fall zu seyn scheint.

Die Absonderung homogener Wärmestrahlen aus einem Complexe von Strahlen, wie er unmittelbar von einer Wärmequelle geliefert wird, ist durch alle jene Mittel möglich, welche man mit so gutem Erfolge für die Isolirung homogener Lichtstrahlen in Anwendung gebracht hat. Erzeugt man ein Wärmespectrum mittelst eines klaren Steinsalzprismas, so wird man alle, von der Wärmequelle ausgesendeten Strahlenarten einzeln untersuchen können, denn wenn auch die früher behauptete, vollkommene Durchstrahlbarkeit des Steinsalzes, bei neueren Prüfungen sich nicht bewährt hat, ja sogar sein vollkommen gleiches Verhalten gegen Strahlen jeder Art mehrfach bezweifelt wird, so besitzt es doch, wenn nicht genau, dann sicher annähernd genug diese Eigenschaften, um es zu dem allergeeignetsten Material für die Analyse der Wärmestrahlen zu machen. Will man ein Wärmespectrum, in welchem genau alle einzelnen Wärmearten in demselben Verhältniß auftreten, wie in der unmittelbaren Ausstrahlung der Quelle, so muß man dasselbe durch Beugung mittelst eines Fraunhofer'schen Gitters erzeugen, wenn man nicht glaubt das Steinsalz als vollkommen gleich durchdringbar für die verschiedenen Wärmearten ansehen zu dürfen.

Bei den älteren Untersuchungen über die Absorption ging man von der Ansicht aus, der Vorgang finde hauptsächlich oder gar ausschließlich an der Oberfläche der Körper statt. Melloni's Versuche lehrten aber den Einfluß der Dicke der absorbirenden Körper genauer kennen und Biot hat daraus das Gesetz abgeleitet, nach welchem die Schwächung der Intensität der durchgelassenen Strahlen mit wachsender Dicke zunimmt¹⁾. Dieses, aus den Versuchen abgeleitete Gesetz ist dasselbe, zu welchem man

1) Bericht an die Akademie der Wissenschaften zu Paris über Hrn. Melloni's Versuche in Betreff der strahlenden Wärme: Pogg. Ann. Bd. XXXVIII S. 1 bis 50 und Bd. XXXIX, S. 250 bis 284, 436 bis 461, 544 bis 567. Das Gesetz Bd. XXXVIII S. 35 bis 36.

Poggendorff's Ann. Bd. CXXVII.

geführt wird, wenn man annimmt, wie es Herschel für die Absorption des Lichtes that, jede unendlich kleine Schicht des durchstrahlten Körpers vermindere durch Absorption die Intensität der sie durchdringenden Strahlen um einen Bruchtheil, welcher proportional der unendlich kleinen Dicke der Schicht ist. Bezeichnet man jene Dicke mit dx , mit α eine von der Substanz und der Wärmeart abhängige Constante und mit I die Intensität der in die Schicht dx eindringenden Strahlen, so ist deren Intensität am Ende der Schicht dx zu $I - \alpha dx$ geworden und nach Durchstrahlung einer Schicht von der endlichen Dicke x ist die Intensität von I auf $e^{-\alpha x}$ gesunken. Die Zahl α ist ebenso charakteristisch für eine Substanz und eine bestimmte Strahlenart, wie der Brechungsquotient. Ist diese Zahl α bekannt, so kann der Betrag der in beliebiger Dicke der Substanz stattfindenden Absorption der betreffenden Strahlenart berechnet werden. Es entsteht daher das Bedürfnis die Versuche über die Durchstrahlung der Körper so anzuordnen und zu berechnen, daß der Werth von α sich herausstellt. Nur wenn dieses geschehen ist, sind die Messungen streng mit einander vergleichbar. Die üblichen Angaben der unmittelbaren Versuchsergebnisse, dahin lautend, daß aus einer Platte der Substanz von angegebener Dicke von den an der Vorderfläche anlangenden Strahlen einer genaunten Wärme- oder Lichtquelle so und soviel Procente austreten, sind durchaus nicht mit einander vergleichbar, sondern bedürfen noch einer besondern Bearbeitung um daraus α hervorgehen zu machen. Es gilt dies auch, wenn die Versuche, dem oben dargelegten zufolge, mit homogenen Strahlen angestellt worden sind. Und, wie sich zeigen wird, geben eben nur Versuche mit homogenen Strahlen die Möglichkeit der Berechnung von α . Um aber die Berechnung anstellen zu können, ist noch eine weitere Angabe nöthig, nämlich die des Brechungsquotienten der Strahlen für die in Rede stehende Substanz. — Es sey noch bemerkt, daß man gerade so gut wie α auch die Zahl $e^{-\alpha}$ als Absorptionsconstante einer

Substanz nehmen könnte; eine dieser Zahlen folgt leicht aus der andern.

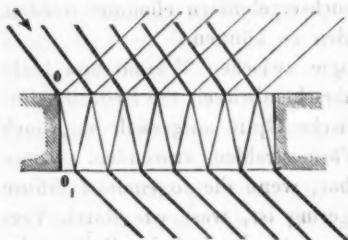
Stellt man, in den Weg der Strahlen zwischen der Quelle und dem Mefsinstrumente, eine Platte aus irgend einer Substanz, so wird ein Theil der Strahlen durch Reflexion an der Platte und ein anderer Theil der Strahlen durch Absorption in der Platte von dem Mefsinstrumente abgehalten. Die Beobachtung des Mefsinstrumentes läßt den Gesamtbetrag der durch Einschaltung der Platte abgehaltenen Strahlen erkennen. Der durch Reflexion abgehaltene Antheil ist nicht genau, aber doch annähernd derselbe (unter sonst gleichen Umständen) bei Anwendung dicker oder dünner Platten. Dieser Antheil muß gekannt seyn, oder aus den Versuchsergebnissen eliminirt werden, um σ und damit α finden zu können.

Bei der innigen Analogie zwischen Wärme und Licht darf man mit großer Wahrscheinlichkeit die Reflexionsformeln, welche die theoretische Optik aufgestellt hat, auch für die Reflexion der Wärmestrahlen anwenden. Diese Formeln sind nur brauchbar, wenn die sogenannte diffuse Reflexion verschwindend gering ist, was, wie durch Versuche nachgewiesen worden ist, durch hohe Politur der Oberflächen für die Wärmestrahlen erreicht wird¹⁾. Fresnel's Formeln sind, wenn es sich nur um die Intensität des gespiegelten und gebrochenen Lichtes handelt, für eine große Zahl von Substanzen sehr genau gültig, am besten für solche Körper, deren Brechungsquotient von 1,46 nicht sehr verschieden ist. Die wichtigsten und bisher am meisten untersuchten diathermanen Körper genügen aber dieser Anforderung und zwar besser noch für die Wärmestrahlen als für die Lichtstrahlen, da der Brechungsquotient jener näher an 1,46 steht, als der Brechungsquotient des Lichtes mittlerer Oscillationsdauer.

Die Reflexion an den Gränzflächen der Platten ist bei den früheren Versuchen über Durchstrahlbarkeit berücksichtigt worden; so ist z. B. aus den Melloni'schen Ver-

1) Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 147.

suchen, welche ergaben, daß durch eine Steinsalzplatte beiläufig 92 Proc. der an der Vorderfläche ankommenden Wärmestrahlen hindurchgehen, geschlossen worden, die Absorption im Steinsalz sey verschwindend klein, indem die vom Messinstrument abgehaltenen 8 Proc. Strahlen durch Reflexion abgehalten worden seyen. Biot hat (in dem schon citirten Berichte) nur eine Reflexion an der Vorderfläche und eine Reflexion an der Hinterfläche der Platte in Rechnung gezogen, während eine genauere Betrachtung auch die mehrfachen Reflexionen im Innern der Platte berücksichtigen muß. Die Art und Weise, wie die Reflexionen in Rechnung zu nehmen sind, hängt von der Breitenausdehnung des benutzten Strahlenbündels und deren Verhältniß zur



Dicke der Platte ab. Ein Blick auf die nebenstehende Figur, in welcher durch die Schraffur die Grenzen des wirksamen (nicht abgeblendeten) Theiles der Platte angedeutet wird, und der Pfeil die Richtung der einfallenden Strahlen angiebt, lehrt, daß sowohl das reflectirte als das durchgelassene Strahlenbündel nicht von gleichbleibender Beschaffenheit in seiner ganzen Breitenausdehnung ist, wenngleich dieß für das einfallende Strahlenbündel vorausgesetzt wird. Sey δ die Dicke der Platte und r der Brechungswinkel der Strahlen, so besteht der erste Theilbündel der reflectirten Strahlen, dessen Begrenzungen auf der Vorderfläche der Punkt 0 und ein um $2\delta \operatorname{tg} r$ nach rechts gelegener Punkt sind, ausschließlich aus Strahlen, die eine einfache Reflexion an der Vorderfläche erlitten haben. Das zweite Theilbündel der reflectirten Strahlen, auf der Vorderfläche durch die um $2\delta \operatorname{tg} r$ und um $4\delta \operatorname{tg} r$ von 0 aus nach rechts liegenden Punkte begrenzt, enthält dieselben Strahlen, wie der erste Theilbündel, außerdem aber auch noch solche, die eine Reflexion an der Hin-

terfläche und zwei Brechungen erfahren und den Weg $2\delta \text{ Sec } r = 2x$ im Innern der Platte zurückgelegt haben und dabei der Absorption ausgesetzt waren. Im dritten Theilbündel, begränzt zwischen $4\delta \text{ tg } r$ und $6\delta \text{ tg } r$, sind auſser den Strahlen, welche der zweite Theilbündel enthält, auch noch solche vorhanden, welche drei innere Reflexionen (zwei an der Hinterfläche, eine an der Vorderfläche) und zwei Brechungen erfahren und im Innern der Platte den Weg $4\delta \text{ tg } r = 4x$ zurückgelegt haben, wobei sie der Absorption ausgesetzt waren. Der k^{te} Theilbündel zwischen den um $2(k-1)\delta \text{ tg } r$ und $2k\delta \text{ tg } r$ von 0 aus nach rechts auf der Vorderfläche liegenden Punkten begränzt, enthält auſser solchen Strahlen, die nur eine äufere Reflexion an der Vorderfläche erlitten haben und gar nicht in die Platte eingedrungen waren, auch solche, die 1, 3, 5, 7... $2k-3$ innere Reflexionen und zwei Brechungen erlitten und im Innern den Weg $2x, 4x, 6x, 8x \dots 2(k-1)x$ zurückgelegt haben und dabei der Absorption ausgesetzt waren.

Der durchgelassene Strahlenbündel ist in seiner Zusammensetzung ganz ähnlich wechselnd wie der reflectirte. Der erste Theilbündel, zwischen $\delta \text{ tg } r$ und $3\delta \text{ tg } r$ rechts von 0_1 auf der Hinterfläche, enthält nur Strahlen, welche zwei Brechungen, keine Reflexion erlitten und den Weg $1\delta \text{ Sec } r = x$ im Innern zurückgelegt haben. Im zweiten Theilbündel, zwischen $3\delta \text{ tg } r$ und $5\delta \text{ tg } r$, gesellen sich zu solchen Strahlen auch noch weitere, die zwei innere Reflexionen erfahren und den Weg $3\delta \text{ Sec } r = 3x$ im Inneren zurückgelegt haben. Im k^{ten} Theilbündel, zwischen den um $(2k-1)\delta \text{ tg } r$ und $(2k+1)\delta \text{ tg } r$ nach rechts von 0_1 abstehenden Punkten, sind auſser solchen Strahlen, die keine Reflexion, sondern nur zwei Brechungen erfuhren und den Weg x im Innern zurücklegten, auch noch solche enthalten, welche 2, 4, 6, 8... $2(k-1)$ innere Reflexionen und 2 Brechungen erfuhren und den Weg $3x, 5x, 7x, 9x \dots (2k-1)x$ im Innern zurücklegten, wobei sie der absorbirenden Wirkung der Substanz ausgesetzt waren.

Ist der einfallende Strahlenbündel homogen, so unterscheiden sich die verschiedenen Theilbündel nur durch ihre Intensität und im allgemeinen durch ihren Polarisationszustand. Ist aber der einfallende Strahlenbündel ein heterogener, so sind die einzelnen Theilbündel im reflectirten, wie im durchgelassenen Bündel auch qualitativ verschieden. Schon bei der Reflexion an der Vorderfläche wird die Zusammensetzung des Strahlenbündels etwas geändert, indem die Intensität der reflectirten Strahlen abhängig ist von dem relativen Brechungsquotienten, also von Strahlenart zu Strahlenart sich ändert. Allein diese Aenderung in der Zusammensetzung ist so unbedeutend, daß sie selbst beim Lichte nicht erkennbar ist. Wenn die Substanz nicht alle Strahlenarten in gleicher Weise absorbiert, dann wird die Zusammensetzung des zweiten, dritten usw. Theilbündels merklich anders, als die eines vorhergehenden Theilbündels oder des einfallenden Strahlenbündels, indem bei jedem Zuwachs des Wegs im Innern der Substanz ein weiteres Auslesen der Strahlen stattfindet. Ist die absorbierende Substanz zum Beispiel ein blaues Glas, so wird der Antheil der nicht blauen Strahlen in den Theilbündeln von höherer Ordnungszahl relativ immer kleiner, die Farbe wird stets blauer. Wie für die reflectirten Strahlen, so sind dieselben Bemerkungen auch für die durchgelassenen anzustellen. Man kann bei homogenen Strahlen die Intensität der einzelnen Theilbündel berechnen; sie wird ausgedrückt durch eine Summe mehrerer Glieder, deren Anzahl mit der Ordnungsnummer des Theilbündels wächst und die nach dem Gesetze einer geometrischen Reihe sich ändern. Die Ausdrücke werden, wenn es sich um eine endliche Anzahl Glieder handelt, ungeschickt; sie sind viel bequemer, wenn überhaupt nur ein Glied besteht, wie dies der Fall ist, wenn die freie Oeffnung der Platte auf die Breite des ersten Theilbündels beschränkt bleibt, oder wenn die Zahl der Glieder hinreichend ist, daß ihre Summe von dem Werthe der ins Unendliche fortlaufenden geometrischen Reihe nicht mehr merklich verschieden ist. Ganz

streng ist es, die Summe der unendlichen geometrischen Reihe zu nehmen, wenn die Strahlen senkrecht einfallen; die Breite des Theilbündels ist dann Null, der ganze Bündel (reflectirter wie durchgelassener) ist in allen Theilen gleich an Intensität, wie an Zusammensetzung, auch bei Anwendung heterogener Strahlen. Der Fall senkrechter Incidenz ist überhaupt der bequemste, wie der wichtigste.

Eine planparallele Platte von der Dicke δ , aus einem Mittel (2) bestehend, trenne die Mittel (1) und (3) und es mögen die Strahlen aus dem Mittel (1) unter dem Einfallswinkel i an die Gränze des Mittels (2) gelangen. Die Strahlen seyen im Azimute φ , von der Einfallsebene an gerechnet, geradlinig polarisirt, die Intensität der einfallenden Strahlen sey 1, alle betrachteten Mittel seyen isotrop, ihre absoluten Brechungsquotienten seyen n_1, n_2, n_3 und endlich bezeichne ϱ_{ik} die Zahl, mit welcher man die Intensität der aus dem Mittel (k) kommenden Strahlen multipliciren muß, um die Intensität der an der Gränze des Mittels (m) reflectirten Strahlen zu erhalten, so ist nach Fresnel

$$\varrho_{12} = \cos^2 \varphi \left(\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \right)^2 + \sin^2 \varphi \left(\frac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)} \right)^2,$$

wo r der Brechungswinkel und also $n_1 \sin i = n_2 \sin r$. Sind die Strahlen nicht polarisirt, so wird

$$\varrho_{12} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \right)^2 + \left(\frac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)} \right)^2 \right].$$

Ist der Einfallswinkel $i=0$, dann vereinfacht sich der Ausdruck und wird, nach welchem Azimuthe auch die einfallenden Strahlen polarisirt seyen:

$$P_{12} = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2.$$

Es sey noch bemerkt, daß

$$\varrho_{ik} = \varrho_{ki}$$

wenn die Strahlen, aus dem Mittel (k) kommend, an der Gränze des Mittels (m) unter dem Winkel i einfallen, die aus dem Mittel (m) kommenden an die Gränze des Mittels (k) aber unter dem Einfallswinkel r anlangen, so daß

$n_1 \sin i = n_2 \sin r$. Das ist bei unseren Betrachtungen, bei denen planparallele Schichten vorausgesetzt werden, der Fall.

Durch die erste Reflexion werden also Strahlen von der Intensität

$$\rho_{12}$$

in das Mittel (1) zurückgesendet, der andere Theil der Strahlen mit der Intensität $1 - \rho_{12} = \tau_{12}$ tritt in das Mittel (2) ein. Die Absorptionsconstante dieses Mittels sey α , so kommen die Strahlen an der Gränze des Mittels (3), nachdem sie den Weg $\delta \text{ Sec } r = x$ zurückgelegt haben mit der Intensität $\tau_{12} e^{-\alpha x}$ an. Von ihnen tritt ein Theil, mit der Intensität:

$$\tau_{12} \tau_{23} e^{-\alpha x}$$

in das Mittel (3) aus und ein anderer Theil mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} e^{-\alpha x}$ wird in der Richtung nach (1) hin reflectirt, kommt nach Zurücklegung des Weges x also mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} e^{-2\alpha x}$ an der Gränze von (1) an. Ein Theil, mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} \tau_{31} e^{-2\alpha x}$ oder

$$\tau_{12} \rho_{23} e^{-2\alpha x}$$

tritt in das Mittel (1) aus; ein anderer Theil mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-2\alpha x}$ wird nach (3) hin reflectirt, kommt aber wegen neuer Absorption nur mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-3\alpha x}$ an der Gränze von (3) an. Ein Theil mit der Intensität

$$\tau_{12} \tau_{23} \rho_{23} \rho_{31} e^{-3\alpha x}$$

tritt in das Mittel (3) aus, ein anderer Theil mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-3\alpha x}$ wird nach (1) hin reflectirt und langt an der Gränze von (1) mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-4\alpha x}$ an; davon tritt

$$\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-4\alpha x}$$

in das Mittel (1) aus und $\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-4\alpha x}$ wird nach (3) hin reflectirt, kommt aber nur mit der Intensität $\tau_{12} \rho_{23} \rho_{31} e^{-5\alpha x}$ an der Gränze von (3) an. Ein Theil mit der Intensität

$$\tau_{12} \tau_{23} \rho_{23} \rho_{31} e^{-5\alpha x}$$

tritt in das Mittel (3) aus und ein Theil wird wieder nach (1) hin reflectirt. So geht das ins Unendliche fort

und das Gesetz, nach welchem die Intensitäten sich ändern, liegt genügend klar vor.

Die Gesamtintensität der in das Mittel (1) zurückkehrenden Strahlen, die wir mit r_{123} bezeichnen, ist:

$$\begin{aligned} r_{123} &= \rho_{12} + \tau_{12}^2 \rho_{23} e^{-2\alpha x} + \tau_{12}^2 \rho_{23}^2 \rho_{31} e^{-4\alpha x} + \tau_{12}^2 \rho_{23}^2 \rho_{31}^2 e^{-6\alpha x} \\ &\quad + \tau_{12}^2 \rho_{23}^2 \rho_{31}^2 e^{-8\alpha x} + \dots \\ &= \rho_{12} + \frac{\tau_{12}^2 \rho_{23} e^{-2\alpha x}}{1 - \rho_{23} \rho_{31} e^{-2\alpha x}}. \end{aligned}$$

Die Gesamtintensität der durch die Platte (2) gegangenen und in das Mittel (3) austretenden Strahlen, welche mit t_{123} bezeichnet seyn mag, ist

$$\begin{aligned} t_{123} &= \tau_{12} \tau_{23} e^{-\alpha x} + \tau_{12} \tau_{23} \rho_{23} \rho_{31} e^{-3\alpha x} + \tau_{12} \tau_{23} \rho_{23}^2 \rho_{31}^2 e^{-5\alpha x} \\ &\quad + \tau_{12} \tau_{23} \rho_{23}^2 \rho_{31}^2 e^{-7\alpha x} + \dots \\ &= \frac{\tau_{12} \tau_{23} e^{-\alpha x}}{1 - \rho_{23} \rho_{31} e^{-2\alpha x}}. \end{aligned}$$

Für normale Incidenz gestalten sich diese Formeln ziemlich einfach. Man sieht leicht mit Benutzung von

$$1 - P_{12} = 1 - \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} = \frac{4n_1 n_2}{(n_2 + n_1)^2}$$

dafs

$$R_{123} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} + \frac{16n_1^2 n_2^2 \cdot \frac{(n_3 - n_2)^2}{(n_3 + n_2)^2} e^{-2\alpha x}}{1 - \left(\frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2}\right)^2 \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 e^{-2\alpha x}}$$

und

$$T_{123} = \frac{16n_1 n_2^2 n_3 \cdot e^{-\alpha x}}{1 - \left(\frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2}\right)^2 \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 e^{-2\alpha x}}.$$

Man erhält aus diesen Ausdrücken leicht R_{321} und T_{321} durch Vertauschung des Indices 3 und 1, wobei sich findet, dafs

$$T_{321} = T_{123}.$$

Ist die Platte aus dem Mittel (2) ringsum von demselben Mittel umgeben, z. B. von Luft, so ist (1) und (3) identisch, die Indices 3 sind alle durch 1 zu ersetzen und

die Formeln für r_{121} und R_{121} , t_{121} und T_{121} vereinfachen sich ein klein wenig.

Ist der Weg, welchen die Strahlen von der Quelle bis zum Meßinstrument zu machen haben, sehr groß im Vergleich zu dem Wege im Innern der zu prüfenden Platte, so kann auch eine merkliche Absorption in dem Mittel (1) stattfinden, welche man, um dennoch die Absorption im Mittel (2) zu erhalten, nicht zu kennen nöthig hat. Sey der Weg von der Quelle bis zum Meß-Instrumente $= z$ und γ die Absorptionsconstante dieses Mittel (1) (welches meist die Luft seyn wird), so gelangen die Strahlen eines cylindrischen Strahlenbündels nicht mit der Intensität 1 zum Meßinstrument, wie dieß der Fall wäre, wenn das Mittel (1) nichts absorbirte, sondern mit der Intensität $e^{-\gamma z}$. Wird nun die Platte (2) eingeschaltet, deren Dicke x und deren Absorptionsconstante α ist, so ist die Intensität der zum Meßinstrument gelangenden Strahlen $r_{121} \cdot e^{-\gamma(z-x)}$ und wenn x sehr klein gegen z ist, so kann man genau genug $r_{121} e^{-\gamma z}$ setzen, so daß das Verhältniß der zwei am Meßinstrumente beobachteten Wirkungen sofort r_{121} ergibt. Und es ist dann nur nothwendig den relativen Brechungsquotienten der Strahlen d. i. $\frac{n_2}{n_1}$ zu kennen, um $e^{-\alpha x}$ leicht aus einer quadratischen Gleichung berechnen zu können. Hat man unter solchen Umständen Versuche mit zwei Platten derselben Substanz und den Dicken x und y bei normaler Incidenz gemacht und den Werth von T_{121} bezüglich zu A_x und A_y gefunden, so ist

$$A_x = \frac{16 n_1^2 n_2^2}{(n_1 + n_2)^4} \cdot e^{-\alpha x} \quad \text{und} \quad A_y = \frac{16 n_1^2 n_2^2}{(n_1 + n_2)^4} \cdot e^{-\alpha y}.$$

$$1 - \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^4 e^{-2\alpha x} \quad 1 - \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^4 e^{-2\alpha y}$$

Aus beiden Formeln läßt sich α berechnen und die beiden Messungen werden einander controliren. Hat man aus dem ersten $e^{-\alpha x}$, aus dem zweiten $e^{-\alpha y}$ berechnet, so muß die Differenz der natürlichen Logarithmen dieser zwei Größen, gleich α mal der Differenz der Dicken x und y seyn.

Hingegen ist die Differenz der Logarithmen der unmittelbar gefundenen Werthe A_s und A_y kein einfaches Multiplum der Differenz der Dicken, denn:

$$\lg A_s - \lg A_y = -\alpha(x - y) + \lg \left(\frac{1 - \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^4 e^{-2\alpha y}}{1 - \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^4 e^{-2\alpha x}} \right).$$

Wäre der Betrag der Reflexion unabhängig von der Dicke der Platte, so würde die linksstehende Logarithmendifferenz der rechts vorkommenden Dickendifferenz einfach proportional seyn. Die Formel für R_{12} oder R_{21} lehrt, daß die Dicke x von einem gewissen Einfluß ist; man erkennt aber auch leicht, daß derselbe nicht groß ist.

Nimmt man an, das Steinsalz absorbire gar nicht die Wärmestrahlen, so kann man leicht berechnen, wieviel von einer Platte jeder beliebiger Dicke bei senkrechter Incidenz reflectirt wird und wieviel sie durchläßt. Herschel¹⁾ giebt als Brechungsquotienten für grüne Lichtstrahlen im Steinsalz die Zahl 1,4985, für rothe Lichtstrahlen 1,4929. Da die intensivsten Wärmestrahlen noch weniger brechbar sind als das rothe Licht, so will ich 1,492 = n_2 als Brechungsquotient und $n_1 = 1$ nehmen. Dann berechnet sich die Intensität der durchgelassenen Wärme zu 0,92496, während Melloni's Versuche²⁾ den Werth 0,923 ergaben, was eine vortreffliche Uebereinstimmung ist.

Knoblauch hat in zahlreichen Versuchen die Intensität der von klaren, beiderseits gut polirten Steinsalzplatten durchgelassenen Wärmemenge beträchtlich geringer gefunden; seine Versuche geben also eine Absorption der Wärme im Steinsalz zu erkennen. Er fand für klare Platten aus Stäfsfurth's Salz³⁾:

Dicke der Platte	Durchgelassene Wärmemenge
5 ^{mm} ,0	0,88
7 ,0	0,79
13 ,5	0,78
22 ,5	0,69.

1) Radicke, Handbuch der Optik Bd. II, S. 449.

2) Pogg. Ann. Bd. XXXVIII, S. 29 u. 30.

3) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 191.

Nach unserer Formel berechnet sich hieraus die Absorption für die

5 ^{mm}	dicke Platte zu	0,1024	und $e^{-\alpha x}$ zu	0,8976
7	"	"	"	0,1455 " " " 0,8545
13,5	"	"	"	0,1565 " " " 0,8435
22,5	"	"	"	0,2487 " " " 0,7513

Der Werth von α berechnet sich aus diesen vier Versuchen zu

0,0216063; 0,022462; 0,012607; 0,012709

Die zwei dünnen Platten geben demnach eine gute Uebereinstimmung der Messergebnisse und die Versuche mit den zwei dickeren ebenfalls; allein das Resultat der Versuche mit den dünneren Platten weicht bedeutend ab von dem Resultate der Versuche mit den dickeren Platten. Es ist noch zu bemerken, daß Knoblauch die Platten von 5^{mm} und von 13^{mm},5 einerseits und die von 7^{mm} und von 22^{mm},5 andererseits als untereinander vergleichbar betrachtet, sich aber nicht darüber ausspricht, ob die zwei Paare anscheinend von gleicher Beschaffenheit gewesen oder nicht. Uebrigens stammen beide Paare vom selben Fundorte. Knoblauch's Versuche sind mit zusammengesetzten Wärmestrahlen gemacht, aber er findet, daß die Natur der Wärme für die Durchstrahlung des Steinsalzes ohne Einfluß ist. Es bleibt also nur fraglich ob der von mir gewählte Brechungsquotient 1,492 glücklich gegriffen war oder nicht. Es stehen mir leider keine hinreichenden Angaben zu Gebote, um mittelst der Cauchy'schen Formel den kleinsten möglichen Werth des Brechungsquotienten des Steinsalzes zu berechnen.

Nimmt man als Brechungsquotient 1,485, so berechnet sich die Absorption in der

5 ^{mm}	dicken Platte zu	0,1041	und $e^{-\alpha x}$ für diese Platte zu	0,8959
7	"	"	"	0,1471 " " " " 0,8529
13,5	"	"	"	0,1579 " " " " 0,8421
22,5	"	"	"	0,2544 " " " " 0,7451.

und die Werthe von α hiernach aus den vier Versuchen zu

0,0219855; 0,0227473; 0,0127302; 0,0130773

Die Art der Uebereinstimmung ist nicht wesentlich anders, als unter Annahme des Brechungscoëfficienten 1,492; die Absolutwerthe sind aber nicht ganz unbedeutend geändert.

Diese Betrachtung der vier Knoblauch'schen Messungen und ihre Zurückführung auf ein gemeinschaftliches Maafs, zeigt also, dafs die Versuche nicht gut mit einander übereinstimmen. Es liegt der Gedanke nahe, dafs noch einige der störenden Ursachen wirkten, die in der interessanten Abhandlung, welcher die Angaben entnommen sind, ausführlich nachgewiesen und erörtert werden. Man kommt namentlich deshalb auf diese Vermuthung, weil die Ergebnisse mit den dünneren Platten einerseits und die mit den dickeren andererseits gut zusammen stimmen, für jene Störungen aber die Dicke von Einfluss ist.

Da das reine Steinsalz, soweit die Versuche vorliegen, sich gegen Strahlen jeder Art in gleicher Weise verhält, so kann man, wie es hier geschehen ist, mit einem mittleren Brechungsquotienten die mit zusammengesetzten Wärmebündeln angestellten Beobachtungen berechnen, allein es hätte keinen genauen Sinn dies für andere Substanzen thun zu wollen, da für diese eine Abhängigkeit des Verhaltens von der Qualität der Strahlen constatirt ist und dieses Verhalten möglicherweise sich bedeutend ändern kann, wenn die Qualität der Strahlen auch nur eine leichte Veränderung erfährt.

Die Reflexion der Wärmestrahlen ist abhängig vom Brechungsquotient, und somit von der Qualität der Wärme. Allein, wenn nur die an der ersten Oberfläche des diathermanen Körpers zurückgeworfenen Strahlen berücksichtigt werden, oder die Reflexion an einem adiathermanen Körper stattfand, dann ist die Aenderung der Intensität der reflectirten Strahlen nach den Formeln, so lange die Einfallswinkel klein bleiben, sehr langsam vor sich gehend und es kann sonach nicht überraschen, wenn die Versuche

(welche keine große Genauigkeit bieten), finden ließen die Reflexion aller Wärmearten sey an der Oberfläche diathermaner Körper dieselbe. Waren in den Versuchen von Melloni und Biot, welche diese Behauptung aufstellten¹⁾, die von der Hinterfläche reflectirten Strahlen ausgeschlossen, so hat dieses Resultat nichts sehr überraschendes. Anders ist es für die *Gesammtheit* der reflectirten Strahlen; ihre Intensität hängt, wie oben nachgewiesen, von der Absorption in der Substanz ab. Die Fresnel'schen Formeln, einfach angewendet, könnten also nur etwa bei Steinsalz die beobachteten Erscheinungen wiedergehen, wenn diesem eine verschwindend geringe Absorption zukommt, und dies fanden auch de la Provostaye und Desmuis²⁾. Hingegen fanden sie, daß diese Formeln bei Glas die Erscheinungen *nicht* wiedergeben, wie dies, wegen der starken Absorption durch das Glas auch zu erwarten war. In einer früheren Untersuchung fanden freilich dieselben Forscher, daß für Sonnenwärme die Formeln auch bei der Reflexion an Glas, unter Benutzung des Brechungsquotienten 1,52 sich bewahrheiten³⁾.

Unsere Kenntnisse über die Reflexion der Wärme sind noch ungenügend; es entsteht das Bedürfnis, Versuche mit homogenen Strahlen anzustellen. Was einstweilen vorliegt, kann nicht dazu dienen, die Annahme der Zulässigkeit der Fresnel'schen Formeln für ungerechtfertigt zu erklären.

Es ist oben nachgewiesen worden, daß die Differenz der Logarithmen der durch verschieden dicke Platten derselben Substanz hindurchgelassenen Wärmemengen nicht proportional ist der Differenz der Dicken, wenn die Strahlen normal die Platten durchsetzen. Auch bei schiefer Einfall ist dies, im Allgemeinen, nicht der Fall, sondern nur dann, wenn die Oeffnung der Platte so beschränkt ist, daß die

1) *Ann. d. chim. et d. phys.* T. LXV, p. 67; *Compt. rend.* T. X, p. 828.

2) *Compt. rend. etc.* T. XXXVII, p. 168; *Pogg. Ann.* Bd. XC, S. 623.

3) *Compt. rend.* T. XXIX, p. 121.

Breite des austretenden Strahlenbündels die des ersten Theilbündels, nämlich $2\delta \tan \alpha$ nicht überschreitet. In diesem Falle ist einfach

$$t_{12} = \rho_{12} \quad \text{und} \quad t_{12} = r_{12} r_{23} e^{-\alpha x}.$$

Sind \mathcal{N}_x und \mathcal{N}_y die unter diesen Umständen durch zwei Platten aus demselben Material und den Dicken x und y durchgelassenen Wärmemengen, so ist

$$\mathcal{N}_x = r_{12} r_{23} e^{-\alpha x}; \quad \mathcal{N}_y = r_{12} r_{23} e^{-\alpha y}.$$

Also

$$\log \text{nat } \mathcal{N}_x - \log \text{nat } \mathcal{N}_y = -\alpha (x - y).$$

Die neueren Untersuchungen, über die Absorption der Wärme in Dämpfen und Gasen, haben ein ganz besonderes Interesse erregt, einmal wegen ihrer unerwarteten Resultate, zum andern wegen ihren Zusammenhang mit der Meteorologie. Bei den Untersuchungen dieser Art scheint es mir, aus den schon hervorgehobenen Gründen, ganz besonders wichtig, streng homogene Strahlen in Anwendung zu bringen. Die Formeln, welche ich für die Durchstrahlung einer Platte aufstellte, lassen sich leicht erweitern für den von Tyndall in seinen Versuchen verwirklichten Fall, wo das Gas zwischen zwei Steinsalzplatten eingeschlossen ist. Die gleichen Formeln sind auch anzuwenden für die Berechnung der Absorption in tropfbaren Flüssigkeiten, welche man zwischen parallel gestellte, planparallele Platten eines diathermanen Mittels gebracht hat. Zur Vereinfachung werde ich annehmen die beiden Verschlussplatten beständen aus gleichem Material.

(1) sey das Mittel genannt, welches die Wärmequelle umgibt (Luft oder der luftleere Raum), (2) das Material der Verschlussplatten, (3) das zwischen den Platten eingeschlossene Mittel und (4) das Mittel zwischen der letzten Verschlussplatte und dem thermometrischen Instrumente.

Ist I die Intensität der an der Vorderfläche der ersten Verschlussplatte ankommenden Strahlen, so ist die Intensität

der von dieser nach dem Mittel (1) zurückgeworfenen gleich r_{123} und t_{123} ist die, der in das Mittel (3) eindringenden Strahlen. Indem diese einen Weg von der Länge y im Mittel (3), dessen Absorptionsconstante β seyn mag, zurücklegen, ehe sie an die Vorderfläche der zweiten Verschlussplatte gelangen, ist ihre Intensität dort zu $t_{123} e^{-\beta y}$ geworden. Die dort angelangten Strahlen theilen sich; ein Theil, mit der Intensität

$$t_{123} t_{324} e^{-\beta y}$$

tritt in das Mittel (4) und kommt zum thermometrischen Instrument, ein anderer Theil, mit der Intensität $t_{123} r_{324} e^{-\beta y}$ wird reflectirt, und kommt, nachdem er den Weg y im Mittel (3) zurückgelegt hat, also mit der Intensität $t_{123} r_{324} e^{-2\beta y}$ wieder nach der ersten Verschlussplatte. Diese lässt einen Theil mit der Intensität

$$t_{123} t_{321} r_{324} e^{-2\beta y}$$

in das Mittel (1) austreten und einen Theil mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-2\beta y}$ reflectirt sie, welcher mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-3\beta y}$ an der zweiten Verschlussplatte anlangt, von dieser mit der Intensität

$$t_{123} t_{324} r_{324} r_{321} e^{-3\beta y}$$

in das Mittel (4) durchgelassen und mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-3\beta y}$ in das Mittel (3) zurückgeworfen wird; an die erste Verschlussplatte mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-4\beta y}$ kommt und von dieser mit der Intensität

$$t_{123} t_{321} r_{324} r_{321} e^{-4\beta y}$$

in das Mittel (1) durchgelassen und mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-4\beta y}$ in das Mittel (3) zurückgeworfen wird; mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-5\beta y}$ an die zweite Verschlussplatte anlangt, von dieser mit der Intensität

$$t_{123} t_{324} r_{324} r_{321} e^{-5\beta y}$$

in das Mittel (4) durchgelassen und mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-5\beta y}$ nach dem Mittel (3) zurückgeworfen wird. Nur noch mit der Intensität $t_{123} r_{324} r_{321} e^{-6\beta y}$ kommen die Strahlen an die erste Verschlussplatte, die einen Theil, dessen Intensität

$$t_{123} t_{321} r_{324} r_{321} e^{-6\beta y}$$

ist, in das Mittel (1) hinausläuft und einen anderen Antheil mit der Intensität $t_{123} r_{324}^2 r_{321}^2 e^{-6\beta y}$ zurückwirft, der auf $t_{123} r_{324}^3 r_{321}^3 e^{-7\beta y}$ geschwächt, an die zweite Verschlussplatte gelangt, durch diese mit der Intensität

$$t_{123} t_{324} r_{324}^2 r_{321}^2 e^{-7\beta y}$$

hindurch in das Mittel (4) geht, während ein weiterer Antheil reflectirt wird — usw. ins Unendliche fort. Man erkennt leicht das Gesetz der Abnahme des Werths der einzelnen Antheile und findet die Gesamtintensität der an dem zusammengesetzten System reflectirten in das Mittel (1) zurückkehrenden Strahlen:

$$\begin{aligned} r_{12324} &= r_{123} + t_{123} t_{321} r_{324} e^{-2\beta y} + t_{123} t_{321} r_{324}^2 r_{321} e^{-4\beta y} \\ &\quad + t_{123} t_{321} r_{324}^3 r_{321}^2 e^{-6\beta y} + \dots \\ &= r_{123} + \frac{t_{123} t_{321} r_{324} e^{-2\beta y}}{1 - r_{324} r_{321} e^{-2\beta y}}. \end{aligned}$$

Ebenso übersieht man leicht, daß die Gesamtintensität der durch das System hindurchgelassenen in das Mittel (4) tretenden Strahlen folgende ist:

$$\begin{aligned} t_{12324} &= t_{123} t_{324} e^{-\beta y} + t_{123} t_{324} r_{324} r_{321} e^{-3\beta y} \\ &\quad + t_{123} t_{324} r_{324}^2 r_{321}^2 e^{-5\beta y} + t_{123} t_{324} r_{324}^3 r_{321}^3 e^{-7\beta y} + \dots \\ &= \frac{t_{123} t_{324} e^{-\beta y}}{1 - r_{324} r_{321} e^{-2\beta y}}. \end{aligned}$$

Ist die Incidenz, wie wohl immer bei dieser Art Versuchen, eine normale, so vereinfachen sich die Formeln etwas, indem unter anderem $t_{123} = t_{321}$. Nimmt man an die Mittel (1) und (4) seyen identisch, so ergeben sich weitere Vereinfachungen. Endlich abermals, wenn man die Dicken der Verschlussplatte (welche in den t und den r vorkommen) als gleich annimmt.

Nennt man die Intensität des von der Wärmequelle ausgehenden cylindrischen Strahlenbündels 1, und u den Weg von der Quelle bis zur Vorderfläche der ersten Verschlussplatte, endlich γ den Absorptionsexponent des Mittels (1), so gelangen die Strahlen, von denen hier, wie immer, vorausgesetzt wird, sie bildeten einen cylindrischen Bündel, an die Vorderfläche der ersten Verschlussplatte mit

der Intensität $e^{-\gamma x}$ und treten also mit der Intensität $e^{-\gamma x} t_{12324}$ in das Mittel (4) ein. Haben sie in diesem, dessen Absorptionsexponent ϵ seyn mag, den Weg σ bis zum Mefsinstrument zurückzulegen, so treffen die Strahlen auf dieses mit der Intensität

$$e^{-(\gamma x + \epsilon \sigma)} t_{12324}.$$

Tyndall mißt in seinen Versuchen zuerst die Intensität der Strahlen, welche durch die zwei Verschlussplatten und den dazwischen befindlichen leeren Raum (Mittel (0) und $n_0 = 1$) gegangen sind, d. h. er bestimmt die GröÙe

$$e^{-(\gamma x + \epsilon \sigma)} T_{12024} = A_0.$$

Dann wird das Mittel (3) zwischen die Platten gebracht und nun wieder gemessen, nämlich:

$$e^{-(\gamma x + \epsilon \sigma)} T_{12324} = A_3.$$

Aus diesen zwei Messungen leitet man ab:

$$\frac{A_3}{A_0} = \frac{T_{12324}}{T_{12024}}.$$

Aber T_{12024} ist bekannt, sobald n_1 , n_2 , n_4 und $e^{-\alpha x}$ (d. h. Absorptionsexponent und Dicke der Steinsalzplatten) gekannt sind; man findet also, wenn vorher, nach der früher besprochenen Weise, die Steinsalzplatten für sich untersucht worden sind T_{12324} .

Der Ausdruck für T_{12324} , nämlich

$$T_{12324} = \frac{T_{123} T_{324} e^{-\beta y}}{1 - R_{324} R_{321} e^{-2\beta y}}$$

läßt aus einer quadratischen Gleichung $e^{-\beta y}$ und damit β finden, so wie T_{123} , T_{324} , R_{324} , R_{321} gekannt sind. Deren Werthe folgen aber aus den Brechungsquotienten n_1 , n_2 , n_3 , n_4 und aus den Werthen von α und x .

Hiermit ist im Wesentlichen angegeben, wie die Versuche über die Durchstrahlbarkeit anzustellen sind und berechnet werden können, um streng vergleichbare Resultate und unzweideutige Aussagen über die Absorption der Strahlen in verschiedenen Mitteln zu erhalten. Sey noch bemerkt, daß ich bei meinen Betrachtungen eine Reflexion an den Seitenwänden der Platten oder der Versuchsröhre

nicht in Acht gezogen habe, sondern voraussetzte, eine solche sey entweder in den Versuchen vermieden oder ihr Einfluß beseitigt. In dieser Hinsicht ist auf die schon citirte Abhandlung von Knoblauch und einige späteren, insbesondere aber auch noch auf die Bemerkungen von Magnus¹⁾ zu verweisen. Aehnliches gilt für die sogenannte unregelmäßige Reflexion an der Oberfläche und die Brechung im Innern trüber Medien.

Ich will noch kurz andeuten, warum die Versuche nothwendig mit homogenen Strahlen anzustellen sind. Ist der angewendete Strahlenbündel ein zusammengesetzter, so ist die am Meßinstrumente bemerkbare Intensität ein Ausdruck von der Form

$$A = B_1 f(n_1, \alpha_1) + B_2 f(n_2, \alpha_2) + B_3 f(n_3, \alpha_3) + \dots \\ = \sum B f(n, \alpha).$$

Hierin bezeichnen die B die Intensitäten der einzelnen Strahlenarten, wie sie unmittelbar im zusammengesetzten Strahlenbündel sich finden, die $f(n, \alpha)$ sind, je nach dem Falle t_{133} , t_{13321} , T_{123} usw. Diese t enthalten die gesuchten Absorptionsexponenten. Wollte man nun diese t selbst dahin vereinfachen, daß die von mehrfacher Reflexion im Innern herrührenden Strahlen vernachlässigt würden, um die $f(n, \alpha)$ in das Product einer Function der Brechungsquotienten allein $[\varphi(n)]$ mit $e^{-\alpha x}$ zu trennen, so würde man haben

$$A = B_1 \varphi(n_1) e^{-\alpha_1 x} + B_2 \varphi(n_2) e^{-\alpha_2 x} + \dots = \sum B \varphi(n) e^{-\alpha x}.$$

In diesem Ausdrucke wären die B unbekannt und ebenso die α . Die $\varphi(n)$ wären für die Gränzwerthe der Brechungsquotienten leicht zu berechnen und es ließe sich, bei der stätigen Aenderung des Brechungsquotienten eine ungezwungene Annahme über die Aenderung der $\varphi(n)$ von Glied zu Glied machen. Denkt man sich nun eine beliebige Anzahl Messungen für verschiedene Dicken: $x_1, x_2, x_3 \dots x_i$, der absorbirenden Substanz mit den zusammengesetzten Strahlenbündeln ausgeführt, so wäre die Aufgabe, aus einem Systeme von Gleichungen:

1) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 497.

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \sum B \varphi(n) e^{-\alpha_1} \\ A_2 &= \sum B \varphi(n) e^{-\alpha_2} \\ A_3 &= \sum B \varphi(n) e^{-\alpha_3} \\ &\vdots \\ A_x &= \sum B \varphi(n) e^{-\alpha_x} \end{aligned} \right\}$$

die Werthe von B und von α zu berechnen. Das ist aber leider im Allgemeinen nicht möglich, selbst wenn man die Coëfficienten B als bekannt voraussetzen wollte und es zeigt sich somit die Hoffnungslosigkeit der mit zusammengesetzten Strahlenbündel angestellten Messungen.

Ich befinde mich gegenwärtig nicht in der Lage Versuche in der besprochenen Weise anstellen zu können. Vielleicht veranlassen aber meine Bemerkungen einen oder den anderen der ausgezeichneten Beobachter, die sich in dieser Art von Untersuchungen eine ganz besondere Geschicklichkeit erworben haben, einige Messungen zu machen, welche nach der entwickelten Methode berechnet werden könnten.

Gießen im Januar 1866.

III. Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temperatur; von W. Müller in Perleberg¹⁾.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Alkalimetalle aus vielen ihrer Verbindungen mit Sauerstoff in neue übergeführt werden, erschienen dieselben geeignet, um als Hilfsmittel dienen zu können, andere mit ihnen zu Salzen verbundene Körper ebenfalls in neue Verbindungen zu bringen. Die Erfolge der dahin gehenden Versuche sind im Folgenden zusammengestellt.

1) Theilweise mitgetheilt im Programm der Realschule zu Perleberg vom Jahre 1865.

Zunächst wurde versucht ein Schwefelmetall so herzustellen, daß ein Kalisalz, welches das Metall in der Säure enthält, mit Schwefelkohlenstoff geglüht wurde. Trat alsdann das Kali mit dem Schwefelkohlenstoff in Wechselwirkung, so war zu erwarten, daß die in den *status nascenti* tretende Säure leichter, als unter gewöhnlichen Verhältnissen zu einer Umsetzung veranlaßt werden würde.

Das angewandte Kalisalz war chromsaures Kali. Es wurde meistens in der Form benutzt, wie es in den Handel kommt, bei einem Versuche war es vorher durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Masse wurde in einer Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase über einer Argand'schen Spirituslampe erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde in einer Retorte zum Sieden gebracht und trat durch die Kugelhöhre hindurchgeleitet in ein längeres Glasrohr, in welchem der Dampf durch Abkühlung sich zur Flüssigkeit condensirte. Die Flüssigkeit floß in einen Glaskolben ab, der zum Theil mit Wasser gefüllt war, so daß der Schwefelkohlenstoff unter dem Wasser sich ansammelte. Da sich der Schwefelkohlenstoff zum Theil schon wieder verdichtet, bevor er in die Kugel der Kugelhöhre gelangt ist, so ist es zur Vermeidung der Gefahr des Zerspringens der Kugel sehr dienlich, den Hals der Retorte und die Verbindung bis zur Kugel nicht horizontal zu stellen, sondern ein wenig steigen zu lassen, der condensirte Schwefelkohlenstoff fließt dann in die Retorte zurück. Die die gasförmigen Producte aus der Kugel ableitende Glasröhre muß gleich hinter der Kugel eine Biegung nach unten haben, damit kein flüssiger Schwefelkohlenstoff in die Kugel zurücktreten kann. Sind diese Einrichtungen getroffen, so können die Versuche ohne irgend eine Gefahr ausgeführt werden.

Wird das chromsaure Kali in dem Strome des Schwefelkohlenstoffdampfes nur gelinde erhitzt, so bemerkt man sehr bald eine Veränderung in der Kugelhöhre, indem das gelbe Salz sich in eine schwarze zusammensinternde Masse verwandelt. Erhitzt man stärker, indem man zugleich Schwefelkohlenstoffdampf lebhaft zuströmen läßt, so ist die Um-

wandlung von einem schwachen Erglügen begleitet. Die Umänderung geschieht unter gleichzeitiger Zunahme des Gewichtes, die in zwei Versuchen durch genaue Wägung bestimmt wurde. Das Ueberleiten von dampfförmigem Schwefelkohlenstoff wurde so lange fortgesetzt bis keine Gewichtsveränderung mehr bemerklich war.

Im ersten Versuche nahmen 2,226 Grm. des chromsauren Kalis um 0,920 Grm. an Gewicht zu, also 100 Grm. um 41,78 Grm.

Der zweite Versuch ergab bei 4,506 Grm. des angewandten Salzes 1,821 Grm. Gewichtszunahme, entsprechend 40,41 Proc.

Das erhaltene Product wurde mit Wasser behandelt, es löste sich ein Theil in demselben mit braungelber Farbe auf, ein anderer Theil blieb als ein grauschwarzes Pulver zurück. Das Gelöste erwies sich als eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums, Bleisalz wurde durch die Lösung zuerst roth gefällt und der rothe Niederschlag nahm allmählich eine schwarze Farbe an und gab bei Luftabschluss geglüht Schwefel ab¹⁾. Außerdem wurde die Lösung unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die grauschwarze unlösliche Masse wurde von Salzsäure nur wenig von concentrirter Salpetersäure und von Königswasser, abgesehen von etwas abgeschiedenem Schwefel, völlig und sehr leicht zersetzt. Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure ist so heftig, daß ein Theil der Masse bei der Zersetzung aus einem nicht hohen Gefäße herausgeworfen wird. Die durch die bei den zuletzt genannten Säuren entstandene Lösung zeigt die Reactionen des Chromoxyds und der Schwefelsäure. Die Verbindung enthielt demnach Chrom und Schwefel.

Es war nun festzustellen, in welchem Verhältnisse Chrom und Schwefel vorhanden waren. Zu dem Ende wurde die Verbindung im Wasserstoffgasstrome getrocknet, damit etwa aufgenommener Sauerstoff mit dem vorhandenen Wasser entfernt würde. Die getrocknete Masse wurde nun gewo-

1) Gr.-Otto, Lehrbuch d. Chem., 3 Abth., S. 326 d. 3. Aufl.

gen und durch Salpetersäure in einem hohen und fast ganz bedeckten Glasgefäße oxydirt. Aus der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung wurde das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und geglüht.

In 1,145 Grm. der untersuchten Substanz wurden 0,886 Grm. Chromoxyd, entsprechend 77,38 Proc. Chromoxyd gefunden.

Die Verbindung ist demnach das dem Chromoxyd entsprechende Schwefelchrom Cr_2S_3 . Nach der Theorie verlangen 100 Gewichtstheile Chromsulfuret 76,14 Gewichtstheile Chromoxyd. Berechnet man die in dem gefundenen Chromoxyd vorhandene Menge von Chrom, so findet man, daß in der analysirten Substanz 53,12 Proc. Chrom gefunden sind, während nach der Theorie in 100 Gewichtstheilen Schwefelchrom 52,26 Gewichtstheile Chrom enthalten sind.

Das so gewonnene Resultat in Verbindung mit dem oben angegebenen Verhalten und Aussehen der Substanz dürfte genügend die angeführte Formel Cr_2S_3 für die Verbindung rechtfertigen. Harten¹⁾, Liebig²⁾ und andere beschreiben die Eigenschaften des Chromsulfurets wie sie oben als der dargestellten Verbindung eigenthümlich angegeben sind. Die in der angeführten Analyse verhältnißmäßig zu groß gefundene Menge des Chroms zeigt eine geringere Menge Schwefel an. Es hat das seinen Grund wohl darin, daß, wie auch der Versuch ergab, eine geringe Quantität des Schwefels unter der Form von Schwefelwasserstoff mit dem letzten Wasser beim Trocknen des Schwefelchroms im Wasserstoffstrome entweicht. Dieser Schwefelwasserstoff entsteht jedenfalls durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Schwefelchrom, denn die Bildung desselben hört beim Trocknen und Erhitzen des Schwefelchroms im Wasserstoffgasstrome sehr bald auf, und sie findet auch beim Trocknen der Substanz im Koh-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 349.

2) Pogg. Ann. Bd. XXI, S. 359.

lensäureströme statt. Eine Analyse der in einer Atmosphäre von Kohlensäure getrockneten Masse ergab bei 0,851 Grm. der angewandten Substanz 0,631 Grm. Chromoxyd, oder etwa 73 Proc., also 3 Proc. zu wenig. Diese Differenz entsteht ohne Zweifel daraus, daß das Schwefelchrom aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, der durch Trocknen im Kohlensäuregas nicht zu entfernen ist. Will man also nach der angegebenen Methode von Sauerstoff freies Schwefelchrom darstellen, so muß man das Präparat schließlich in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzen.

Daß das Chromsulfuret, wie in Graham-Otto's¹⁾ Lehrbuch der Chemie angegeben ist, an der Luft zu reinem Oxyd verbrennt, wurde nicht wahrgenommen, es ändert sich zwar durch Erhitzen an der Luft in eine grüne Masse um, diese ist aber wohl ein basisch schwefelsaures Chromoxyd, denn in einem Versuche wurde aus 0,694 Grm. des Schwefelchroms eine grüne Masse von 0,730 Grm. erhalten. Das Gewicht war also 5 Proc. größer geworden, während es bei der Bildung von reinem Chromoxyd mehr als 23 Proc. hätte abnehmen müssen. Ein anderes Resultat konnte wenigstens nach längerem Erhitzen der Masse über einer Argand'schen Spirituslampe nicht erhalten werden.

Nachdem festgestellt war, daß das Chrom des chromsauren Kalis beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff zu Chromsulfuret wird, war noch zu bestimmen, in welcher Weise, nach welcher Formel die Umsetzung erfolgt. Das chromsaure Kali hatte nach den beiden angeführten Versuchen gegen 41 Proc. an Gewicht zugenommen, das heißt 97,4 Gewichtstheile, die das Aequivalent des chromsauren Kalis darstellen, gegen 40 Gewichtstheile. Nun ist offenbar bei der Umsetzung der Sauerstoff fortgenommen und Schwefel an seine Stelle getreten. Die 97 Gewichtstheile chromsauren Kalis haben also 32 Gewichtstheile Sauerstoff verloren und gegen 72 Gewichtstheile Schwefel aufgenommen, 1 Aequivalent des Salzes also etwa $4\frac{1}{2}$ Aequivalente Schwefel. $1\frac{1}{2}$ Aequivalente dieses Schwefels sind an das

1) G.-O. Lehrbuch d. Chem. 3. Abth. S. 124 d. 3. Aufl.

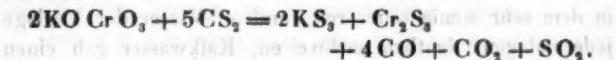
Chrom getreten, also bleiben 3 Aequivalente für das Kalium, es muß sich demnach Dreifach-Schwefelkalium gebildet haben. Diese Art der Umsetzung verlangt genau 41,03 Proc. Gewichtszunahme, während, wie oben angegeben, bei einem Versuche 41,78 Proc., bei anderen 40,41 Proc. gefunden wurden.

Schroetter¹⁾ giebt an, daß sich Schwefelkohlenstoff mit Metalloxyden in der Weise zersetzt, daß sich Kohlensäure und schweflige Säure bilden. Kohlensäure liefs sich in dem sehr wenig sauer reagirenden Wasser der Vorlage jedesmal ganz deutlich nachweisen, Kalkwasser gab einen auf Zusatz von Salzsäure unter Aufbrausen verschwindenden Niederschlag, dagegen wurde schweflige Säure in dem Wasser nicht gefunden. In einer Lösung von Chlorbaryum entstand ein Niederschlag, der durch Salzsäure keine sichtbare Veränderung erlitt, der also Schwefelsäure, nicht schweflige Säure anzeigte. Auch der Geruch nach schwefliger Säure war in den aus der Kugelhöhre abziehenden Gasen durchaus nicht wahrzunehmen. Dagegen war der Geruch nach Schwefelwasserstoff neben dem nach Schwefelkohlenstoff sehr deutlich zu bemerken, auch die Reactionen der Flüssigkeit und der Atmosphäre über der Flüssigkeit zeigten, daß dieser Stoff in nicht geringer Quantität vorhanden war. Schwefelwasserstoff muß also als ein wesentlicher Körper bei den entstehenden Umsetzungen auftreten. Doch ist seine Bildung aus chromsaurem Kali und Schwefelkohlenstoff allein nicht möglich, es mußte nothwendig Wasser hinzutreten seyn.

Bei einem Versuche zeigte sich zwar die Reaction auf Schwefelwasserstoff schon vor dem Zusammentreffen der Gase mit Wasser, es wurde mit Bleilösung befeuchtetes Papier geschwärzt, es konnte jedoch diese Reaction entweder durch eine geringe Quantität Wasser, die sich bei dem Schwefelkohlenstoff vorfand oder durch das Wasser des Reagenzpapiers entstanden seyn. Die durch Schwefel-

1) Schroetter's Chem. Bd. I, S. 492.

kohlenstoff und chromsaures Kali gebildeten Producte mußten also so beschaffen seyn, daß sie sich mit Wasser zu Schwefelwasserstoff umsetzten. Ansehend von der Beobachtung, daß sich bei der Zersetzung des chromsauren Kalis Dreifach-Schwefelkalium neben Schwefelchrom bildet und in Berücksichtigung der Erfahrungen Schroetter's über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs beim Erhitzen mit Metalloxyden, kann man folgende Umsetzungsformel aufstellen:



Da nun schweflige Säure nicht zu bemerken war, so mußte eine weitere Veränderung der entstandenen Producte unter sich stattgefunden haben. Vielleicht entsteht eine dem von Berzelius und Marcet entdeckten schwefligsauren Kohlensuperchlorid analoge Verbindung von Kohlensäure und schwefliger Säure $\text{CO}_2 \cdot \text{SO}_2$ oder es bildet sich ein dem Phosgengas entsprechender Körper von der Zusammensetzung $\text{CO} \cdot \text{SO}_2$. Unter der letzteren Voraussetzung würden sich alle beobachteten Thatfachen folgendermaassen erklären lassen. Die Verbindung $\text{CO} \cdot \text{SO}_2$, deren Formel verdoppelt wird zu $\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_4$, zerlegt sich bei Gegenwart von Wasser in Kohlensäure und unterschweflige Säure, welche letztere mit Wasser sich zu Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure umsetzt nach der Formel

$$\text{S}_2\text{O}_2 + \text{HO} = \text{HS} + \text{SO}_3.$$

Unterschweflige Säure zerfällt zwar aus ihren Salzen ausgeschieden in anderer Weise, indessen sind die Verhältnisse in dem vorliegenden Falle ganz andere. Die Ansichten über die Existenz eines Körpers, der aus den Elementen der Kohlensäure oder des Kohlenoxydgases und der schwefligen Säure zusammengesetzt ist, sind jedoch bis jetzt nur Vermuthungen geblieben; es muß dieser Gegenstand einer besondern Untersuchung unterworfen werden.

Um die Trennung des Chromsulfurets von dem Schwefelkalium und das Trocknen des Sulfurets zu umgehen, wurde die Darstellung desselben aus chromsauren Ammo-

niak und Schwefelkohlenstoff versucht. Es wurde neutrales chromsaures Ammoniak aus Chromsäure und überschüssigem Ammoniak hergestellt und mit dampfförmigem Schwefelkohlenstoff erhitzt. Eine Einwirkung zeigte sich sehr bald, und es wurde Schwefelchrom erhalten, indem das Wasser der Vorlage sich von übergehendem Schwefelammonium gelb färbte.

Wahrscheinlich bildet sich in der Kugelhöhle schon eine das Wasser gelb färbende höhere Schwefelungsstufe des Ammoniaks und giebt Veranlassung zu der rasch eintretenden Farbenänderung des Wassers.

Dem gebildeten Schwefelchrom war indessen Chromoxyd beigemengt, ohne Zweifel entstanden durch die freiwillige Zersetzung von chromsaurem Ammoniak, die bei der Umsetzung außerordentlich leicht eintritt, wie es sich bei mehreren Versuchen ergab. In einem folgenden Versuche nun wurde die das chromsaure Ammoniak enthaltende Kugelhöhle vorsichtig erwärmt, und eine Reaction von größerer Heftigkeit im Innern derselben nicht wahrgenommen; es ergab sich ein fast schwarzes Schwefelchrom, das von concentrirter Salpetersäure unter Zurücklassen einer nur geringen Menge von Chromoxyd gelöst wurde. Dieses Product war demnach wohl ein ziemlich reines Schwefelchrom.

Schwefelwasserstoffgas statt des Schwefelkohlendampfes zur Erzeugung von Schwefelchrom angewandt, zeigte schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung auf chromsaures Kali; indem das gelbe Salz beim Ueberleiten des Gases eine dunkle Farbe annahm und Wasser gebildet wurde. Damit das Salz völlig zersetzt würde, wurde es nachher erhitzt. Das gebildete Product enthielt Schwefelkalium und ein Schwefelchrom, dem viel Chromoxyd beigemengt war, wie sowohl die an manchen Stellen grüne Farbe der Substanz als auch ihr Verhalten gegen Salpetersäure ergaben. Die Salpetersäure ließ nämlich einen großen Theil der Masse ungelöst zurück. Die Entstehung des Oxyds kann man sich vielleicht so erklären, daß einem

Theile des neutralen Salzes durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs Kali entzogen wird, und so ein saures Salz entsteht, welches die Bildung des Chromoxyds veranlaßt.

Nach der angegebenen Methode wurde nun die Darstellung von anderen Schwefelmetallen versucht, zunächst von Schwefelantimon. Als das zur Verwendung geeignetste Salz wurde antimonsaures Ammoniak angesehen, weil dasselbe die Bildung von freiem Schwefelantimon erwarten ließ. Das antimonsaure Ammoniak ward durch Fällung einer Lösung von antimonsaurem Kali mittelst Salmiak erhalten, also nach Berzelius zweifach saures Salz. Schon beim gelinden Erwärmen der mit dem Salze gefüllten und von Schwefelkohlenstoff durchströmten Kugelhöhre zeigte sich eine Einwirkung. Die Temperatur wurde nicht sehr gesteigert, damit die Zersetzung von etwa gebildetem Fünffach-Schwefelantimon vermieden würde. Doch es blieb Dreifach-Schwefelantimon in der Kugelhöhre zurück, wie sich daraus entnehmen ließ, daß die Verbindung beim stärkeren Erhitzen keinen Schwefel abgab, von Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst wurde und die Structur und Farbe des geschmolzenen antimonigen Sulfids zeigte. Das Uebergehen von Schwefel wurde, wie schon angegeben, nicht bemerkt, wohl aber wurde bei dem letzten stärkeren Erhitzen Schwefelantimon durch den Schwefelkohlendampf mit fortgerissen. Durch den letzteren Umstand wurde es unmöglich durch Gewichtsbestimmungen die Art der Umsetzung festzustellen. In dem Wasser der Vorlage fand sich wie bei der Zersetzung des chromsauren Ammoniaks gelbes Schwefelammonium. Jedenfalls geht bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf antimonsaures Ammoniak eben so wie bei der Einwirkung auf chromsaures Ammoniak eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums über, da auch in dem vorliegenden Falle das Wasser der Vorlage sofort bei dem Beginne des Processes eine gelbe Färbung annimmt. Die Art der Umsetzung des antimonsauren Ammoniaks ist ein neuer Be-

weis für die geringe Verwandtschaft, die zwischen den einzelnen Bestandtheilen einer Verbindung aus fünf Aequivalenten Schwefel und aus einem Aequivalente Antimon, also eines Fünffach-Schwefelantimons existirt. Da jedoch die Schwefelbasen leicht Veranlassung geben zur Bildung von Fünffach-Schwefelantimon, in dem erwähnten Falle aber die Schwefelbasis von der Sulfosäure entfernt wird, so wurde noch ein anderer Versuch angestellt, in dem eine nicht flüchtige Schwefelbasis gebildet werden mußte. Es konnte dann auch leichter durch Bestimmung des Gewichts vor und nach der Ausführung des Processes ein Rückschluss gemacht werden auf die Art der Umsetzung.

Das zu dem Versuche angewandte Salz war antimon-saures Kali. Dasselbe wurde durch Verpuffen von einem Theile Antimon mit vier Theilen Salpeter als eine grau-weiße Masse erhalten, welcher durch erwärmtes Wasser die beigemengten Substanzen Kali und salpetrigsaures Kali entzogen wurden. Die Reaction des Schwefelkohlenstoffs auf das antimon-saure Kali war keine heftige, erst nach ziemlich langem Ueberleiten des ersteren hatte der in der Kugelhöhre befindliche Körper ein gleichartiges Aussehen bekommen, so daß die Operation beendet werden konnte.

In dem ersten Versuche nahmen 1,873 Grm. des antimon-sauren Kalis um 0,207 Grm. an Gewicht zu, also 100 Gewichtstheile um 11,05 Gewichtstheile.

Bei dem zweiten Versuche vergrößerte sich das Gewicht von 4,246 Grm. um 0,426 Grm., also um 10,03 Proc.

Der dargestellte Körper hatte ein krystallinisches Gefüge und war von dunkelbrauner Farbe. An einzelnen Stellen, an denen er im weichen Zustande an die Kugel der Kugelhöhre sich angelegt hatte, war er von graphitartigem Aussehen. Der Strich war braun. In Wasser war der Körper fast ganz unlöslich, ein längeres Kochen ließ gar keine Veränderung sichtbar werden, und nur sehr wenig hatte sich in Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung schied sich aus derselben eine gelbrothe Substanz ab. Da zu erwarten war, daß sich ein Sulfosalz gebildet hatte,

so wurde versucht die Sulfosäure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure abzuscheiden. Aber selbst bei ziemlicher Concentration brachten diese Säuren eine wesentliche Veränderung nicht ganz hervor. Ganz concentrirte Salzsäure löste den Körper unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen. Auch durch Kochen mit Kalilauge konnte die Substanz leicht in Lösung gebracht werden, und aus dieser Lösung fiel durch Säuren ein rothbraunes Pulver, das durch Erhitzen bei Abschlufs der Luft ein grauschwarzes metallglänzendes Aussehen bekam, ohne dafs sich Schwefel ausschied. Es war Dreifach-Schwefelantimon, und diese Verbindung mufste auch nach dem Verhalten der Substanz in dem ursprünglich dargestellten Körper enthalten seyn, da das Schlippe'sche Salz von concentrirter Salzsäure unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird. Unter der Voraussetzung, dafs antimonsaures Kali in eine Verbindung von Einfach-Schwefelkalium mit Dreifach-Schwefelantimon übergeführt wird, mufs man nach der Theorie eine Gewichtszunahme von 8 Proc. erwarten, während eine Zunahme von mehr als 10 Proc. in den beiden angeführten Versuchen gefunden ist. Bedenkt man, dafs nach der angegebenen Methode immerhin die Darstellung eines genau neutralen Salzes schwierig ist und leicht etwas überschüssige Basis zurückbleiben mag, wodurch dann die Gewichtszunahme bedeutender seyn mufs, so wird man die gefundene Annäherung von 8 Proc. genügend finden. Auch alle anderen Beobachtungen erklären sich ohne Schwierigkeit bei obiger Annahme. Es ist bekannt, dafs Schwefelalkalien in höherer Temperatur eine gröfsere Quantität von Dreifach-Schwefelantimon in Lösung zu bringen vermögen als bei einer niedrigeren Temperatur, und so wird auch der geringe Theil des Sulfantimoniits, der sich in Wasser löst, beim Erwärmen ungelöstes Schwefelantimon aufnehmen, welches dann beim Erkalten sich ausscheidet. Beim Kochen des Sulfosalzes mit Kali bildet sich ein in Wasser lösliches Sulfantimoniit, wohl die Verbindung

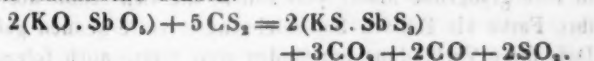
$3\text{KS} \cdot \text{SbS}_3$, indem das Kali mit einem Theil des Schwefelantimons in Wechselwirkung tritt und nach der Formel:



die Bildung von Antimonoxyd und Schwefelkalium veranlaßt. Sieht man die in Wasser lösliche Verbindung $3\text{KS} \cdot \text{SbS}_3$ als das neutrale Salz an, so ist die unlösliche Verbindung $\text{KS} \cdot \text{SbS}_3$ ein saures Salz.

Das Verhalten des antimonosauren Kalis gegen Schwefelkohlenstoff spricht also wie das des antimonosauren Ammoniaks für eine geringe Anziehungskraft zwischen den Gliedern der Verbindung SbS_3 .

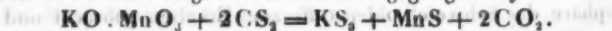
Die Umsetzung des antimonosauren Kalis kann man sich analog der des chromsauren Kalis nach der folgenden Formel stattfindend denken:



Mangansaures Kali, durch Zusammenschmelzen von pulverisirten Braunstein, Kali und Salpeter erhalten, wurde ebenfalls der Einwirkung von dampfförmigem Schwefelkohlenstoff unterworfen. Als die einzelnen Bestandtheile bei der Herstellung des Salzes in solchen Quantitäten genommen waren, daß ein neutrales oder wenigstens schwach basisches Salz resultiren mußte, war die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs so heftig, daß mehrfach Explosionen stattfanden, und das Salz aus der Kugelhöhre ausgeschleudert wurde. Deshalb wurde, damit die Wirkung abgeschwächt würde, später ein stark basisches Salz dargestellt und mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Die Reaction wurde in der That dadurch so gemäßiget, daß auch nicht der geringste Theil des Salzes aus der Kugel der Kugelhöhre ausgeschleudert wurde. So wie die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs begann, entstand in der Kugel ein lebhaftes Glühen, das sich über das ganze Salz ausbreitete und dann verschwand. Nachher wurde noch eine Zeitlang Schwefelkohlenstoff übergeleitet, die Röhre in der Atmosphäre des Schwefelkohlenstoffs zum Erkalten gebracht und endlich das gebildete Product untersucht. Ein großer Theil

desselben löste sich in Wasser auf, und dieses nahm in Folge davon die die höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle charakterisirende braungelbe Färbung an. Der unlösliche Theil der Substanz wurde von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Als die Substanz so zersetzt wurde, daß sie vorher nur durch Abspülen von dem in Wasser löslichen Theile getrennt war, erfolgte eine Abscheidung von Schwefel bei der Einwirkung der Säure. Es wurde nun der unlösliche Theil durch Filtration von dem löslichen getrennt und lange ausgewaschen. Der so gebliebene Rückstand wurde von Säuren nur unter ganz geringer Ausscheidung von Schwefel gelöst; bei Luftabschluß geglüht wurde er, ohne Schwefel abzugeben, in eine graugrüne Masse verwandelt, die sich schon durch ihre Farbe als Einfach-Schwefelmangan zu erkennen gab. Daß diese Verbindung entstanden war, zeigte auch folgendes Experiment. Ein Theil der unlöslichen Masse wurde in eine Kugelhöhre gebracht und in einem Ströme von Wasserstoffgas getrocknet und geglüht; aber weder durch den Geruch noch durch eine vorgelegte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd war eine Bildung von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen, wie es bei dem Vorhandenseyn einer höheren Schwefelungsstufe des Mangans jedenfalls zu erwarten gewesen wäre. Die vorher bemerkte Ausscheidung von Schwefel bei der Zersetzung des Schwefelmangans war also nur durch Beimengung von Schwefelkalium entstanden. Mit dem gebildeten Schwefelkalium war Mangan in erheblicher Menge nicht in Lösung gegangen, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde. Das Schwefelmangan wurde selbst von Essigsäure zersetzt, war also nicht in festerer Verbindung erhalten als gewöhnlich, obgleich es sich bei einer verhältnißmäßig hohen Temperatur gebildet hatte.

Die Umsetzung dürfte entsprechend der des chromsauren Kalis nach folgender Formel vorgegangen seyn:



Da die Höhe der bei der Reaction eintretenden Tem-

peratur möglicher Weise die Bildung einer höheren Schwefelungsstufe des Mangans verhindert hatte, so wurde auch noch ein anderes Salz der Mangansäure, mangansaures Baryt, mit Schwefelkohlenstoff in der Erwartung erhitzt, daß bei diesem Salze eine so große Steigerung der Temperatur in der Kugelhöhre in Folge der Umsetzung, wie durch mangansaures Kali, nicht eintreten würde. Diese Voraussetzung bestätigte sich. Durch Erhitzen von salpetersaurem Baryt, salpetersaurem Kali und Braunstein und späteres Behandeln mit Wasser wurde mangansaures Baryt als unlöslicher Rückstand erhalten. Dieses Präparat wurde in der Kugelhöhre mit Schwefelkohlenstoffdampf erwärmt. Eine Einwirkung zeigte sich sehr bald, und man sah sie durch die ganze Salzmasse fortschreiten, doch ein stärkeres Erglühen fand nicht statt. Die gebildete Masse löste sich theilweise mit gelber Farbe in Wasser auf. Diese Auflösung zeigte die Reactionen einer höheren Schwefelungsstufe des Bariums, beim Zusetzen einer Säure wurde Schwefel abgeschieden, und die vom Schwefel getrennte Lösung enthielt Bariumsalz. Mangan war in erheblicher Menge in der Flüssigkeit nicht vorhanden. Der in Wasser unlösliche Theil des erhaltenen Products wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und dann mit Säure behandelt. Er zersetzte sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel. Ein anderer Theil wurde getrocknet und geglüht; aber er gab dabei nicht Schwefel ab, wie erwartet wurde, es entstand ein röthlich graues Pulver, das unter dem Mikroskop an einzelnen Stellen eine schwach grünlich weiße Färbung zeigte. Auch dieses Pulver löste sich in Säuren unter Abscheidung von Schwefel, es mußte also noch Bariumsuper-sulfuret enthalten, und es wurde in der That in der entstandenen Auflösung eine reichliche Menge von Bariumsalz gefunden. Es wurde nun versucht durch mehrtägiges Auswaschen mit zum Theil heißem Wasser das Lösliche von dem Unlöslichen zu trennen, aber auch so blieb dem Schwefelmangan noch Schwefelbarium beigemischt, und es ist das erstere gar nicht isolirt erhalten. Doch möchte das Ver-

Poggendorff's Annal. Bd. CXXVII.

halten der vielfach ausgewaschenen unlöslichen Masse beim Glühen mit Abschlufs der Luft ein ziemlich sicherer Beweis dafür seyn, dafs eine höhere Schweflungsstufe des Mangans sich nicht gebildet hatte. Möglicher Weise ist jedoch das Verhalten der Substanz bedingt durch die Bildung einer in Wasser löslichen Verbindung von Schwefelmangan mit Schwefelbarium.

Die angegebene Methode wurde ferner angewandt, um mit Hülfe von oxalsaurem Kali eine Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff herzustellen. Zu diesem Zweck wurde das oxalsäure Kali mit Schwefelwasserstoff erhitzt. Das benutzte Kalisalz war das saure oxalsäure Kali in der Form, wie es als Kleesalz in den Handel kommt. Das Salz wurde sehr leicht von erwärmtem Schwefelwasserstoffgas angegriffen. Es bildete sich Wasser, und schon bei mässigem Erwärmen fing die Masse an sich zu schwärzen, indem anscheinend die Kohle ausgeschieden wurde. Eine grosse Quantität Oxalsäure wurde von dem Gasstrome mit fortgerissen und von dem Wasser der Vorlage aufgenommen. Nachdem die Wasserbildung beendet war, wurde die Kugelhöhre stärker erhitzt bis zur beginnenden Rothgluth, dann wurde sie in dem Strome des Schwefelwasserstoffgases abgekühlt. Die Masse in der Kugelhöhre wurde vor und nach dem Ueberleiten gewogen, und sie zeigte folgende Gewichtsveränderung.

9,334 Grm. des Kleesalzes verloren 6,256 Grm. oder 100 Gewichtstheile 67,01 Gewichtstheile.

Das erhaltene Product war durchzogen von der schon erwähnten schwarzen Masse, im Uebrigen war es zusammengeschmolzen und weifs. Der weisse Theil löste sich in Wasser zu einer farblosen Auflösung auf, die bald eine gelbe Färbung annahm. Diese Verbindung war Kaliumsulfhydrat. Der schwarze Körper wurde durch Filtration isolirt, und es wurde in ihm eine schwefelhaltige Kohle gefunden, indessen war die Menge derselben so gering, dafs sie nur als ein unwesentliches Nebenproduct bei der Umsetzung des Kleesalzes entstanden seyn konnte.

Wenn sich saures oxalsaures Kali in Kaliumsulfhydrat verwandelt, so muß es nach der Theorie etwa 50 Proc. an Gewicht verlieren. Daß in dem angeführten Versuche der Verlust um ein Bedeutendes größer ist, kann man sich dadurch erklären, daß das Kleesalz für gewöhnlich nicht reines saures oxalsaures Kali ist, sondern wenigstens zum Theil aus übersaurem Salze besteht.

Neutrales oxalsaures Kali mit Schwefelwasserstoffgas erwärmt nahm bei einem Versuche 12, bei einem anderen 10 Proc. an Gewicht ab und wurde in schwefelhaltige Kohle und Kaliumsulfhydrat übergeführt. Hätte eine bloße Umwandlung in Kaliumsulfhydrat stattgefunden, so hätte sich das Gewicht um 22 Proc. verringern müssen, dieselbe ist also nicht anzunehmen, sondern es werden sich in Folge der Bildung von Ameisensäure oder noch anderer Verbindungen complicirtere Umsetzungsproducte bilden. Die größere Menge an Basis im neutralen oxalsauren Kali bewirkt also eine andere Zerlegung der Oxalsäure als die geringere Menge im sauren Salze.

Es war von Interesse zu wissen, wie freie Oxalsäure dem Schwefelwasserstoffgase gegenüber sich verhält, und so wurden auch diese beiden Körper mit einander erwärmt. Sobald als die Reaction begann, sah man Schwefel aus der Kugel der mit Oxalsäure gefüllten Kugelhöhre ausströmen und in der Röhre selbst sich verdichten. Es dauerte das so lange bis die Oxalsäure vollständig zersetzt und aus der Kugelhöhre verschwunden war. Der übergegangene Schwefel war weich und außerordentlich biegsam, hatte aber nicht wie der amorphe Schwefel gewöhnlich eine braunrothe, sondern eine rein gelbe Färbung und war undurchsichtig. Der Grund für das Entstehen dieser amorphen Schwefelmodification wurde zum Theil darin vermuthet, daß mit dem Schwefel sehr viel Wasser sich in der Röhre verdichtet hatte.

In einem besonders angestellten Versuche wurde Schwefel in einem Strom von Wasserdampf überdestillirt und auch so zum Theil eine der erwähnten gleiche, zähe, biege-

same Schwefelmasse erhalten. An den Stellen, an welchen der Schwefel in dickeren Schichten sich abgelagert hatte, war er von der gewöhnlichen Beschaffenheit, es hatte da weniger Wasser hinzutreten können. Es fragte sich nur, wodurch die hellgelbe Farbe und die Undurchsichtigkeit des Schwefels entstanden war. Zunächst wurde angenommen, daß der aus dem Schwefelwasserstoffgase freiwerdende Schwefel eine nicht hohe Temperatur habe und in dieser Beschaffenheit nur mechanisch durch den Gasstrom fortgerissen in das Wasser gelange. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde Schwefel nur wenig über die Temperatur des Schmelzpunktes erwärmt und in Wasser gebracht. Er erstarrte vollständig. Wurde stärker erhitzt, so zeigt sich beim Abkühlen durch Wasser die bekannte braune durchsichtige Modification des Schwefels. Es wurde jedoch bemerkt, daß die Masse an den weniger erwärmten Stellen heller aussah, und als der Schwefel nur so lange erwärmt wurde, bis er gelbbraun, also in β Schwefel übergeführt war, so blieb er nach dem Behandeln mit Wasser weich und durchsichtig; aber er war gelb. Der Versuch gelingt sehr leicht durch Erhitzen eines Stückes Schwefel auf einem Porcellandeckel und Eintauchen in Wasser. Schmilzt man Schwefel in einer Glasröhre, bis er gelbbraun geworden ist und wirft man die Röhre in Wasser, so erhält man ein cylinderförmiges Stück des weichen gelben und durchsichtigen Schwefels. Ist eine Stelle der Glasröhre zu warm geworden, so giebt sich das sofort an der braunen Farbe des Schwefels zu erkennen. Wenn auf diese Weise auch die gelbe Färbung des aus dem Schwefelwasserstoffgase erhaltenen Schwefels sich erklären ließe, so war der letztere doch durchaus nicht durchsichtig, also jedenfalls eine andere Masse als die erhaltene. Eine neue Ueberlegung führte zu dem Gedanken, daß die gasförmige Beschaffenheit des Schwefels bei dem Eintreten in das Wasser die Ursache der eigenthümlichen Umänderung seyn möchte. Es wurde deshalb Schwefeldampf durch directes Einleiten in Wasser abgekühlt und nun in der That wieder die

weiche und undurchsichtige Masse von gelber Farbe erhalten. Der Versuch ist auf einfache Weise so anzustellen, daß Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlensäure verdampft und in Wasser geleitet wird. Der Strom der Kohlensäure reißt dann den unverdichteten Dampf mit fort. Nach dem ganzen Aufsern war die auf die angegebene Weise dargestellte Masse als eine neue Modification anzusehen.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, wurde das specifische Gewicht des Schwefels bestimmt. Die Bestimmung erwies sich als eine nicht leichte, namentlich wurde sie durch zwei Umstände erschwert. Einmal war es nicht leicht größere Quantität des gelben weichen Schwefels zu erhalten, da derselbe viel schneller als der braune in den festen Zustand übergeht und daher zu erwarten war, daß bei längerem Hindurchleiten des Schwefeldampfs durch Wasser, wie es die Darstellung einer größeren Menge der Substanz erfordert, der zuerst condensirte Theil sich änderte. Als eine zweite Schwierigkeit ergab sich der Umstand, daß der Schwefel oft in seiner ganzen Masse nicht weich war, sondern an manchen Stellen durchaus von dem spröden α Schwefel nicht verschieden erschien. Diese Schwierigkeit wurde jedoch beseitigt. Die genauere Beobachtung ergab nämlich, daß der nicht weiche Schwefel, der aus dem zuerst gebildeten Dampfe erhalten war. Da nun der unterhalb des Siedepunktes von 420° C. und schon im schmelzenden Schwefel sich bildende Dampf jedenfalls von dem bei 420° entstehenden verschieden ist, so war anzunehmen, daß nur der letztere Dampf sich zu weichem Schwefel condensirte. Diese Annahme bestätigte sich. Es wurde nämlich in einem neuen Versuche Schwefel bis zum Sieden erhitzt und dann durch Kohlensäure dampfförmig in Wasser gebracht. So bildete sich weicher Schwefel von durchaus gleichartiger Beschaffenheit, und es war in dieser Beziehung eine Schwierigkeit für die Bestimmung des specifischen Gewichts nicht mehr vorhanden. Die ausgeführten Versuche ergaben nun folgende Resultate:

Absolutes Gewicht des unter- suchten Schwefels		Specificisches Gewicht
1.	0,171 Grm.	1,88
2.	0,313	1,89
3.	0,196	1,87
4.	0,232	1,86
5.	0,322	1,85
6.	0,102	1,87
7.	0,112	1,87

Beim dritten und vierten Versuche wurde das specifische Gewicht zweimal genommen und vor der zweiten Bestimmung der Schwefel stark geprefst, die Zahlen für das specifische Gewicht blieben sich jedoch bis auf die zweite Decimalstelle gleich. So war das specifische Gewicht des weichen Schwefels = 1,87 gefunden und damit ein neuer Grund für die Ansicht, daß die weiche Masse eine neue Modification des Schwefels ist. Am nächsten steht dem specifischen Gewichte nach der braune amorphe Schwefel, bei diesem werden indessen verschiedene Zahlen angegeben. Marchand und Scheerer¹⁾ erhielten die Zahl 1,957, während Deville²⁾ die Zahl 1,91 gefunden hat. Da es für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit war, diese Zahl genau zu kennen, so wurden zu ihrer Ermittlung von Neuem Versuche angestellt, die folgende Zahlen ergaben:

Absolutes Gewicht des unter- suchten Schwefels		Specificisches Gewicht
1.	0,677 Grm.	1,91
2.	0,614	1,91
3.	0,723	1,91
4.	0,270	1,92
5.	0,433	1,92
6.	0,449	1,91
7.	2,117	1,92
8.	0,913	1,90
9.	1,893	1,92

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. 24, S. 133.

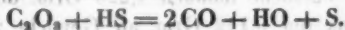
2) Grab.-Otto, Lehrb. der Chem., I. Abth., S. 225.

Die Resultate stimmen sämmtlich mit der Angabe von Deville überein. Da der weiche Schwefel, wenn er noch einmal geschmolzen und in Wasser gegossen wird, viel klebriger wird als beim ersten Male, so wurde vermuthet, er veränderte vielleicht sein specifisches Gewicht. Eine wesentliche Veränderung konnte indessen nicht constatirt werden, in acht verschiedenen Versuchen wurde das specifische Gewicht zwischen 1,92 und 1,93 schwankend gefunden. Bei einem dreimal geschmolzenen und in Wasser gegossenen Stück ergab sich die Zahl 1,92.

Der oben erwähnte durchsichtige und weiche gelbe Schwefel, der durch Eintauchen von gelbbraunem Schwefel in Wasser erhalten wird, hatte das specifische Gewicht 1,92, also übereinstimmend mit dem des braunen weichen Schwefels.

Der aus Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel wird unzweifelhaft durch den Sauerstoff der Oxalsäure, der bei der gewöhnlichen Zersetzung derselben als Bestandtheil der Kohlensäure auftritt, aus dem Schwefelwasserstoffgase frei gemacht.

Die Umsetzung der Oxalsäure läßt sich daher einfach durch folgende Formel darstellen:



Die Zersetzung der freien Oxalsäure erfolgt also ganz anders wie die von der an Kali gebundenen Säure, indem im letzteren Falle mannigfaltigere Producte gebildet werden.

Auch die Darstellung von Schwefelphosphor wurde in der gewöhnlichen Weise dadurch versucht, daß die Phosphorsäure im *status nascendi* mit Schwefelkohlenstoff zusammentreffen sollte, und letzterer wurde zu diesem Zwecke dampfförmig zunächst mit paraphosphorsaurem Natron erhitzt. Das Salz wurde aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron durch Erhitzen bis zur Rothgluth erhalten. Als die Verbindung im Strome des Schwefelkohlendampfes eine hohe Temperatur angenommen hatte, fast so hoch als sie mit einer Argand'schen Spirituslampe überhaupt zu erreichen ist, zeigte sich eine beginnende Einwirkung des

Schwefelkohlenstoffs, indem Schwefel sich in der Röhre der Kugelhöhre verdichtete. Diese Erscheinung dauerte eine ziemlich lange Zeit hindurch. Als sie nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurde die Kugelhöhre zum Erkalten gebracht und die in derselben vorhandene Masse untersucht. Sie war halb geschmolzen und hatte eine grau-weiße Farbe. Sie war in Wasser löslich, und die Lösung zeigte die Reactionen von Schwefelwasserstoff, durch Zusatz von Säure wurde Schwefelwasserstoff entwickelt, aber kein Niederschlag gebildet. Als die Substanz einige Zeit sich selbst war überlassen gewesen, zeigte sich das Verhalten derselben dem Wasser gegenüber verändert, sie löste sich nämlich jetzt und namentlich beim Erwärmen unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Wasser auf.

Die Gewichtsveränderungen erwiesen sich in mehreren Versuchen sehr constant, wenn man bedenkt, daß eine vollständige Zersetzung der zusammensinternden Masse recht schwierig ist. Die Versuche wurden häufiger als vorher angestellt, um die von allen früheren verschiedene Art der Einwirkung erkennen und feststellen zu können.

Im ersten Versuche nahmen 2,225 Grm. des phosphorsauren Natrons um 0,112 Grm. an Gewicht zu, entsprechend 5,04 Proc.

Der zweite Versuch ergab bei 1,384 Grm. des Salzes eine Zunahme von 0,098 Grm. oder von 6,36 Proc.

Im dritten Versuche zeigten 2,837 Grm. des Salzes eine Zunahme von 0,155 Grm. oder von 5,46 Proc.

Ferner ergaben 4,247 Grm. des Salzes eine Gewichtsvermehrung von 0,240 Grm. oder von 5,65 Proc.

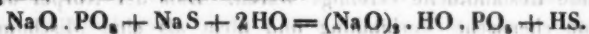
In einem fünften Versuche wurden bei 2,107 Grm. des angewandten Salzes 0,135 Grm. Gewichtszunahme gefunden oder für 100 Gewichtstheile 6,41 Gewichtstheile.

Bei allen diesen Versuchen schwankt die Gewichtszunahme um 6 Proc. 133 Gewichtstheile, die das Aequivalent des paraphosphorsauren Natrons darstellen, nehmen also um ungefähr 8 Gewichtstheile zu. Nach den vorlie-

genden Thatsachen führte das zu der Vermuthung, daß ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Schwefel ersetzt wäre, und ferner lag es nahe anzunehmen, daß das eine Aequivalent Schwefel mit einem der beiden Aequivalente Natrium verbunden wäre. Es mußte also der Schwefelkohlenstoff der Phosphorsäure ein Aequivalent Natron entzogen haben und dann Einfach-Schwefelnatrium entstanden seyn. Diese Art der Umsetzung, bei welcher ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Schwefel ersetzt wird, verlangt nämlich genau 6,01 Proc. Gewichtszunahme, welche Zahl mit den in den oben angegebenen Versuchen gefundenen hinreichend übereinstimmt. Um jedoch bestimmt zu wissen, ob ein Aequivalent Schwefel aufgenommen wäre, war eine quantitative Bestimmung des in der Verbindung vorhandenen Schwefels nöthig. Es wurde daher eine bestimmte Menge der Verbindung mit Soda und Salpeter geschmolzen, und so der Schwefel in der Form von Schwefelsäure an Baryt gebunden bestimmt. Auf diese Weise wurden in 1,669 Grm. der Verbindung 0,189 Grm. Schwefel oder 11,32 Proc. Schwefel gefunden, während die Theorie für die Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{PO}_3 + \text{NaS}$ 11,35 Procent Schwefel angiebt.

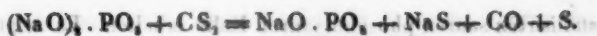
Nachdem die Bestandtheile des neu entstandenen Körpers ermittelt waren, so fragte es sich, in welcher Art diese Bestandtheile vereinigt wären. Daß der Körper als eine chemische Verbindung und nicht als eine Mischung aus Schwefelnatrium und phosphorsaurem Natron anzusehen ist, ergiebt sich aus der Weise der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs. Wäre nämlich das Schwefelnatrium nur beigemischt, so würde bei der Zersetzung des phosphorsauren Natrons kein Schwefel frei werden, sondern eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums sich bilden. Auch die Farbe des Körpers spricht dafür, daß er eine chemische Verbindung ist, denn wäre das Schwefelnatrium beigemengt, so hätte die ganze Masse dadurch eine rothe Farbe erhalten und könnte nicht grauweiß aussehen. Das mit dem phosphorsauren Natron aus den angegebenen

Gründen chemisch verbundene Schwefelnatrium gehört nun entweder in die Verbindung phosphorsaures Natron, oder es ist derselben coordinirt. Im ersteren Falle müßte man sich ohne Zweifel das basische Schwefelnatrium als ein zweites Aequivalent Basis mit der Phosphorsäure verbunden denken, im zweiten Falle wäre metaphosphorsaures Natron entstanden und mit diesem das Schwefelnatrium verbunden. Die Frage über die Art der Constitution des Salzes hängt zusammen mit der Frage, ob einbasische oder zweibasische Phosphorsäure entstanden ist. Letztere läßt sich aber durch einen Versuch leicht zur Entscheidung bringen. Es wurde zu dem Zwecke die Auflösung des gebildeten Körpers in Wasser mit einer Lösung von Eiweiß versetzt und dann Essigsäure hinzugegeben. Es entstand sofort ein starker weißer Niederschlag, ein Zeichen also, daß einbasische Phosphorsäure gebildet war. In einem Falle zeigte es sich, daß die Reaction 24 Stunden nach der Darstellung des Salzes nicht mehr eintrat, es war also die einbasische Phosphorsäure vollständig in mehrbasische übergegangen. Dadurch erklärt sich auch das nach längerem Stehen der Masse wahrgenommene Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Auflösen des Körpers in Wasser. Die mehrbasische Phosphorsäure wirkt dabei zersetzend auf das vorhandene Schwefelnatrium, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Das Schwefelnatrium ist also in dem hergestellten Körper mit der ganzen Verbindung als phosphorsaures Natron vereinigt zu denken. Dieses Verhalten des Schwefelnatriums dürfte am meisten Aehnlichkeit haben mit der bekannten Eigenschaft des Ammoniaks mit Salzen chemische Verbindungen einzugehen.

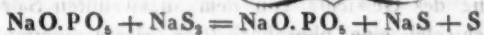
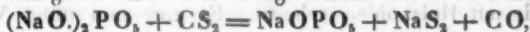
Die Art der Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs mit dem paraphosphorsauren Natron erscheint zunächst von allen früher beobachteten Zersetzungen verschieden. Direct aus der Beobachtung ergibt sich nämlich die Umsetzungsformel:



Statt dessen sollte man erwarten, daß ein Aequivalent Schwefelkohlenstoff mit zwei Aequivalenten Natron in der Weise sich umsetzen würden, daß sich Kohlensäure und Schwefelnatrium bildeten, nach der Formel:



Vielleicht bildet sich jedoch bei der Reaction zuerst eine Verbindung von Zweifach-Schwefelnatrium mit phosphorsaurem Natron, und diese zerfällt nachher bei Erhöhung der Temperatur in das Einfach-Schwefelnatrium enthaltende Salz und Schwefel. Unter dieser Voraussetzung wenigstens erklären sich alle Erscheinungen ohne Schwierigkeit. Die Umsetzungsformeln wären alsdann:



Als beachtungswerth ist aus den Versuchen über die Zersetzung des paraphosphorsauren Natrons mit Schwefelkohlenstoff noch besonders hervorzuheben, daß diese Zersetzung ein eigenthümliches Mittel darbietet zur Herstellung von metaphosphorsaurem Natron.

Zur Bestätigung der angeführten Ansichten wurde noch einbasisches phosphorsaures Natron mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Es mußte sich dabei herausstellen, ob die Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{PO}_5$ durch Schwefelkohlenstoff verändert würde oder nicht. Das Salz wurde durch Erhitzen des phosphorsauren Natron-Ammoniaks, des Phosphorsalzes, erhalten. Es wurde längere Zeit mit Schwefelkohlenstoffdampf stark erhitzt, zeigte aber keine wesentliche Aenderung weder im Aussehen noch im Gewichte. Der Versuch entsprach vollständig der oben angegebenen Theorie über die Umsetzung des phosphorsauren Salzes.

Es wurde nun versucht, ob das starke Vereinigungsstreben des Schwefels zu dem Kalium phosphorsaures Kali weiter zu zersetzen vermöchte als phosphorsaures Natron. Um diese Frage leicht entscheiden zu können, wurde metaphosphorsaures Kali in einer Kugelhöhre mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Das Salz wurde durch Glühen des kry-

stallisirten sauren phosphorsauren Kalis erhalten. Es zeigte sich beim starken Erhitzen der Masse in der Kugelhöhre durch das Auftreten von Schwefel eine beginnende Reaction, jedoch verlief der Proceß ganz ähnlich wie bei der Zersetzung des phosphorsauren Natrons, eine Bildung von Schwefelphosphor wurde nicht wahrgenommen. Der einzige Unterschied war, daß bei dem Kalisalz die Zersetzung weiter ging, indem auch das einbasische Salz noch angegriffen wurde.

Um eine völlige Zersetzung des metaphosphorsauren Kalis zu erreichen, wurde das Salz in einer Porcellanröhre erhitzt, die durch einen kleinen Ofen gelegt war und von Schwefelkohlenstoffdampf durchströmt wurde. Der Ofen wurde mit Holzkohlen geheizt. Es ging nun unter Verringerung des Gewichts von dem angewandten Salze mit dem Schwefel eine phosphorhaltige Masse, vermuthlich Schwefelphosphor über, wie auch schon aus den Reactionen des Wassers der Vorlage zu erkennen war, aber die Menge der Substanz war noch immer gering und außerdem war die letztere noch mit Schwefel vermischt, daher wurden die Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

Interessanter erschien die Frage, wie weit das Kalisalz beim Erhitzen über der Spirituslampe durch Schwefelkohlenstoff zersetzt wird. Zur Entscheidung derselben wurde das Salz vor und nach der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs gewogen.

Im ersten Versuche nahmen 3,363 Grm. des metaphosphorsauren Kalis 0,200 Grm. an Gewicht zu; in einem zweiten Versuche 2,259 Grm. des Salzes um 0,080 Grm.

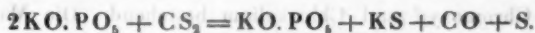
Die erstere Zunahme beträgt 3,14, die zweite 3,50 Proc., dieselbe ist also hinreichend constant.

Geht man vom letzteren Versuche aus, der bei der geringeren Menge des angewandten Körpers eine vollkommene Zersetzung erwarten läßt, so findet man, daß 118 Gewichtstheile das Äquivalent des metaphosphorsauren Kalis, sich um 4,13 Gewichtstheile vergrößern. Es führt das bei dem vorher erkannten Verhalten des paraphosphor-

sauren Natrons zu der Vermuthung, daß die Hälfte des Kalis zu Einfach-Schwefelkalium geworden ist. Diese Umsetzung erfordert nämlich für 118 Gewichtstheile eine Zunahme von 4 Gewichtstheilen, die der beobachteten Vergrößerung um 4,13 Gewichtstheile hinreichend nahe kommt.

Die gebildete Masse war von weißlicher Farbe, die Farbe des Schwefelkaliums also nicht zu bemerken, und folglich war dieses chemisch gebunden. Im kalten Wasser löste sich der Körper völlig auf, beim Erhitzen der Lösung entwickelte sich Schwefelwasserstoff, jedenfalls eine Folge der Zersetzung des Schwefelkaliums durch die Phosphorsäure des gebildeten Salzes. Aus saurem Silbersalze wurde durch die Lösung Schwefelsilber gefällt, aus der sauren Lösung von salpetersaurem Bleioxyd fiel Schwefelblei mit phosphorsaurem Bleioxyd zusammen. Als die Lösung des Phosphorsäuresalzes mit Eiweiß vermischt und mit Essigsäure versetzt wurde, entstand ein weißer Niederschlag von geronnenem Eiweiß. Es war also die Reaction der Metaphosphorsäure vorhanden. Ein abweichendes Verhalten der Lösung von einer Lösung von Metaphosphorsäure wurde überhaupt nicht wahrgenommen, nur fiel es auf, daß sie durch Salzsäure ziemlich stark sauer gemacht, mit Chlorbarium sofort einen starken Niederschlag bildete.

Die beobachtete Umsetzung wird durch die Formel veranschaulicht:



Nachdem nun verschiedene Schwefelmetalle nach der angegebenen Methode dargestellt waren, wurde versucht in einer ganz entsprechenden Weise auch Chlormetalle herzustellen. Es wurde nämlich Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt und über Sauerstoffsalze des Kalis geleitet. Die Chlormetalle scheinen sich aber nach dem Ausfall der angestellten Versuche zu urtheilen in nicht so vielen Fällen zu bilden als die Schwefelmetalle.

Antimonsaures Kali verwandelte sich unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs in Chlorantimon und Chlorka-

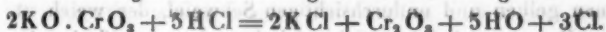
lium. Die Einwirkung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch früher ist die Bildung der beiden Chlormetalle unter ähnlichen Verhältnissen gefunden. H. Rose¹⁾ beobachtet nämlich, daß antimonisches Natron mit Salmiak erhitzt zu Chlorantimon und Chlorkalium wird, und er hat ja diese Beobachtung benutzt, um auf dieselbe eine Methode der Analyse von vielen Antimonischesalzen zu gründen.

Chromsaures Kali entwickelt mit Salzsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen zusammengebracht Chromacichlorid, die Bildung dieses Körpers mußte bei der Ueberleitung der Chlorwasserstoffsäure zum Zwecke der Bildung von Chlorchrom vermieden werden. Da nun das Chromacichlorid in der Rothgluthitze zerfällt, so war nicht anzunehmen, daß es sich bei dieser Temperatur bildet, und daher wurde der Versuch so ausgeführt, daß das chromsaure Kali zuerst bis zur Rothgluth erhitzt wurde und dann die Chlorwasserstoffsäure hinzutrat. Das Salz wurde so angewandt, wie es in den Handel kommt. Als die Masse in einer durch einen kleinen Ofen gelegten Porcellanröhre hinreichend erhitzt war, wurde Chlorwasserstoff, nach der vorher angegebenen Methode dargestellt, hinzugeleitet. Sofort wurde die beginnende Einwirkung an einer lebhaften Entwicklung von Chlor wahrgenommen, und als nach dem Erkalten die Substanz aus der Porcellanröhre herausgenommen wurde, fand sich eine dunkelgrüne harte Masse aus Chromoxyd und Chlorkalium bestehend. Die Masse erinnerte durch ihr Verhalten an das von Wöhler²⁾ aus dem Chromacichlorid durch Glühen erhaltene Oxyd. Derselbe Versuch wurde ein zweites Mal mit der Abweichung angestellt, daß über das glühende chromsaure Kali nicht gasförmiger Chlorwasserstoff, sondern wässrige Salzsäure geleitet wurde. So mußte die Einwirkung weniger heftig vor sich gehen. Die so in der Porcellanröhre entstandene Masse zeigte eine ganz andere Farbe als die früher gebildete. Sie war hellgrün und von lebhaftem Glanze. Beim

1) Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 582.

2) Pogg. Ann. Bd. XXXIII, S. 241.

Behandeln mit Wasser schieden sich graugrüne Blättchen von Chromoxyd ab, während Chlorkalium in Lösung ging. Das auf diese Weise erhaltene Chromoxyd ist von dem schon erwähnten, von Wöhler dargestellten ganz verschieden, denn dieses letztere hat nicht nur eine ganz andere Farbe, sondern auch eine andere Härte. Wöhler giebt nämlich an, daß das von ihm dargestellte Oxyd Glas ritzt, während das von dem Chlorkalium getrennte Oxyd die Härte des Graphits zeigte und sich talkartig anfühlte. Eine Bildung von Chromatichlorid und Zersetzung dieses Körpers ist nach den vorhandenen Thatsachen wohl nicht anzunehmen, es hätte dann auch das Oxyd sich jedenfalls nicht an der ursprünglichen Stelle des Salzes gebildet, wie es beobachtet wurde, und so wird wahrscheinlich der Proceß nach folgender Umsetzungsformel vor sich gehen:



Bei anderen Salzen wurde die Einwirkung der Chlorschwefelsäure nicht untersucht, und es sollen nun die Resultate der ganzen Untersuchung kurz zusammengestellt werden:

Durch gelindes Glühen von chromsaurem Kali in einem Strome von Schwefelkohlenstoffdampf erhält man Chromsulfuret und Dreifach-Schwefelkalium.

Wird Schwefelwasserstoff statt des Schwefelkohlenstoffdampfes angewandt, so erhält man das Chrom nur zum Theil in der Form von Sulfuret, der andere Theil ist in Oxyd übergeführt.

Chromsaures Ammoniak wird durch Schwefelkohlenstoff in freies Schwefelchrom übergeführt, doch findet bei dem Processe leicht eine freiwillige Zersetzung des Salzes statt.

Antimonsaures Ammoniak wird durch Schwefelkohlenstoff in Dreifach-Schwefelantimon verwandelt.

Antimonsaures Kali, mit Schwefelkohlenstoff geglüht, wird zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung von Schwefelkalium mit Dreifach-Schwefelantimon.

Basisches mangansaures Kali wird unter lebhaftem Er-

glühen von Schwefelkohlenstoff in Einfach-Schwefelmangan und Kaliumsupersulfuret übergeführt.

Mangansaurer Baryt und Schwefelkohlenstoff bilden Bariumsupersulfuret und wahrscheinlich Einfach-Schwefelmangan.

Durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff erhält man Kaliumsulfhydrat und schwefelhaltige Kohle.

Neutrales oxalsaures Kali zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff ebenfalls zu Kaliumsulfhydrat und schwefelhaltiger Kohle.

Oxalsäure setzt sich mit Schwefelwasserstoff zu Kohlenoxydgas und freiem Schwefel um. Der so gebildete Schwefel ist weich, aber gelb und undurchsichtig.

Durch Einleiten von Schwefeldampf in Wasser erhält man gelben und undurchsichtigen Schwefel, der weich ist.

Der so erhaltene Schwefel hat das specifische Gewicht 1,87

Paraphosphorsaures Natron, mit Schwefelkohlenstoffdampf stark erhitzt, wird zu einer chemischen Verbindung von metaphosphorsaurem Natron mit Einfach-Schwefelnatrium.

Metaphosphorsaures Kali wird durch Schwefelkohlenstoff so zersetzt, daß die Hälfte des Kalis in Einfach Schwefelkalium übergeführt wird, der übrige Theil des Salzes geht mit diesem Schwefelkalium eine chemische Verbindung ein.

Antimonsaures Kali wird durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorantimon und Chlorkalium übergeführt.

Rothglühendes chromsaures Kali bildet mit Chlorwasserstoffsäure Chlorkalium und ein krystallisirtes Chromoxyd von der Härte des Graphits.

**IV. Ueber eine rein magnetische Wärme-Compensation des Bifilar-Magnetometers;
von Dr. Carl Braun in Prefsburg.**

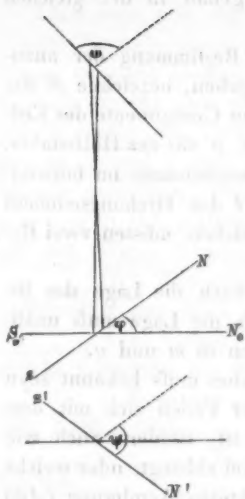
Das Bifilar-Magnetometer erfüllt seinen Zweck bekanntlich dadurch, daß der bewegliche Magnetstab beständig eine Gleichgewichtslage einnimmt, welche durch die richtende Kraft der horizontalen Componente des Erdmagnetismus einerseits und von einer bekannten Torsionskraft anderseits bedingt wird. Es giebt hiernach durch seine Schwankungen die Variationen in der Intensität des Erdmagnetismus an; und das wird beabsichtigt. Allein die richtende Kraft des Erdmagnetismus ist auch von der Intensität des Stabmagnetismus abhängig. Also werden auch Aenderungen in dieser Intensität Schwankungen des Stabes bewirken; und das ist dem Zweck zuwider. Man muß also diese Schwankungen eliminiren. Die Aenderungen in dem magnetischen Moment eines Stabes sind aber, nachdem derselbe nach den erfahrungsmäßigen Regeln magnetisirt worden, und seinen constanten Magnetismus angenommen hat, fast ausschließlich durch die Wärme bedingt, indem der Magnetismus durch Temperaturzunahme geschwächt, durch Abnahme wieder gestärkt wird.

Um diesen störenden Einfluß der Temperatur zu beseitigen wendet man meistens Reductionstabellen an, in denen zu jeder Temperatur und Intensität des Erdmagnetismus die Correction enthalten ist, welche an letzterer angebracht werden muß, um den Einfluß der Temperatur zu eliminiren.

Es giebt dann auch Vorrichtungen, welche diesen Einfluß im Apparat selbst beseitigen. Man hat dazu mehrere Methoden; im Allgemeinen aber kann man unterscheiden: 1) die *rein mechanischen Compensationen*, welche darin bestehen, daß als compensirendes Agens nur die Wärme mittelst der durch sie bewirkten Ausdehnung angewendet

wird. Die Fäden sind nämlich so befestigt, daß durch eine Temperaturzunahme ihre Distanz im richtigen Verhältniß abnimmt, folglich die Abnahme der richtenden magnetischen Kraft durch eine entsprechende Abnahme der Torsionskraft compensirt wird. — 2) Die *mechanisch-magnetischen Compensationen* wenden als direct wirksames Agens die Anziehung eines magnetischen Hilfsstabes, als moderirendes Agens aber die Wärme an, indem eine von der Temperatur beeinflusste Hebelvorrichtung jenen Stab so bewegt, daß er bei Temperaturzunahme dem beweglichen Stab näher gebracht wird, und mithin durch seine vermehrte Anziehungskraft die Schwankung desselben verhindert, welche durch Abnahme des Stabmagnetismus hervorgebracht werden würde. Bei Temperaturzunahme entfernt sich der Hilfsstab im entsprechenden Verhältniß.

Diese Methoden, einschließlic der Reductionsmethode durch Rechnung, unterliegen alle einem wesentlichen Fehler, indem bei allen vorausgesetzt wird, daß einer bestimmten Temperatur auch beständig eine bestimmte Intensität des Stabmagnetismus entspreche. Diefes ist aber nicht der Fall, einestheils weil der bei Temperaturzunahme erfolgende Verlust an Magnetismus durch die entsprechende Temperaturabnahme nicht vollständig wieder ersetzt wird, und andernteils weil die Temperatur-Aenderung die Aenderung des Magnetismus nicht augenblicklich bewirkt, sondern sehr allmählich, so daß jene schon längere Zeit bestehen kann, ohne daß diese wenigstens vollständig schon eingetreten wäre. Hieraus folgt, daß keine Compensation vollkommen seyn kann, in welcher die Temperatur durch ihre mechanischen Wirkungen zur Compensation unmittelbar oder mittelbar beiträgt. Die Compensation kann nur dann dem Zweck genau entsprechen, wenn das corrigirende Agens mit dem zu corrigirenden gleicher Natur ist, insofern nur dann die Schwankungen in ihrer Wirksamkeit nach einem gemeinschaftlichen Gesetz verlaufen. Dieses Princip wird verwirklicht in der *rein magnetischen Compensation*, deren Wirksamkeit aus Folgendem erhellt. Sey



NS in nebenstehender Figur der Bifilarstab, $N'S'$ ein Hilfsstab, vertical unter jenem liegend, N_0S_0 der magnetische Meridian. Es wirken da drei Kräfte auf den beweglichen Stab: 1) die aus der combinirten Anziehung und Abstoßung der verschiedenen magnetischen Elemente des Hilfsstabs hervorgehende Wirkung dieses Hilfsstabes, welche den Bifilarstab von dem magnetischen Meridian zu entfernen strebt; 2) die Torsionskraft der beiden Fäden, welche in gleichem Sinne wirkt; 3) die richtende Kraft des Erdmagnetismus, welche ihn zum magnetischen Meridian hinzieht.

Tritt nun eine Temperaturerhöhung ein, so wird zwar die dritte Kraft vermindert, aber auch gleichzeitig und nach demselben Gesetz die erste; und man kann es durch bestimmte Verhältnisse der angewendeten Kräfte dahin bringen, daß diese Variationen der zwei Kräfte sich mit hinreichender Genauigkeit vollständig aufheben. Es wird dann also dieselbe Gleichgewichtslage bleiben, wenn auch der Stabmagnetismus zu- oder abgenommen hat, als ob derselbe constant geblieben wäre. Folglich wird eine eintretende Schwankung des Stabes nur von einer Variation des Erdmagnetismus bewirkt werden können. Es ist dabei wesentliche Bedingung, daß die beiden Stäbe in ihren Intensitätsschwankungen sich möglichst gleich verhalten. Diefes wird sich wohl erreichen lassen; vielleicht schon ohne mühsame Prüfungen durch ein rein aprioristisches Verfahren, indem man aus derselben Stahl-Lamelle, nachdem sie gehärtet worden ist, nebeneinander die zwei Stäbe mittelst eines Smirgelscheibchens ausschneidet, und dann beide ganz

unter denselben Umständen und genau in der gleichen Weise magnetisirt.

Um aber etwas näher auf die Bestimmung der anzuwendenden Kräfteverhältnisse einzugehen, bezeichne M das magnetische Moment der horizontalen Componente des Erdmagnetismus, m das des Bifilarstabes, μ das des Hilfsstabes. T sey die richtende Kraft des Erdmagnetismus im horizontalen Sinn, τ die des Hilfsstabes, t das Drehungsmoment der Fäden. Um den Zweck zu erreichen, müssen zwei Bedingungen erfüllt werden:

1) Bei unverändertem M muß auch die Lage des Bifilarstabes unverändert bleiben, d. h. die Lage muß unabhängig seyn von den Veränderungen in m und μ .

2) Bei veränderter Lage des Stabes muß bekannt seyn nicht nur wie die Torsionskraft der Fäden sich mit dem Winkel ändert, was sehr einfach ist, sondern auch wie die richtende Kraft τ von dem Winkel abhängt, oder welche Aenderung ($\Delta\tau$) in τ einer beobachteten Aenderung ($\Delta\psi$) des Winkels ψ entspreche, um hieraus auf die Aenderung (ΔM) im Moment des Erdmagnetismus schließen zu können.

ad. 1. Da die beiden Kräfte t und τ zusammen mit T im Gleichgewicht sind, so folgt $T = t + \tau$. Es ist aber

$$(\alpha) \quad T = M.m.\sin\varphi$$

$$(\beta) \quad t = a.\sin\omega,$$

wenn ω den Winkelunterschied in der Stellung der Fäden am obern und untern Ende; und a einen constanten leicht ermittelbaren Coëfficient bedeutet.

$$\tau = m.\mu.f(h, \psi, r, \rho),$$

wenn h die senkrechte Höhe des beweglichen Stabes über dem festliegenden, r und ρ ihre Längen, und ψ der von ihren Axen gebildete Winkel ist. Da aber h, r, ρ constante Größen sind, so kann auch

$$(\gamma) \quad \tau = m.\mu.f(\psi)$$

gesetzt werden, in welcher Gleichung die combinirte Wirkung aller magnetischen Elemente und also auch der verschiedenen Pole eingeschlossen ist. Es ist also

$$(\delta) \quad M.m.\sin\varphi = a.\sin\omega + m.\mu.f(\psi).$$

Läßt man nun die Größen m und μ die zu eliminirenden Veränderungen Δm und $\Delta \mu$ erfahren, so soll alles übrige constant bleiben. Die Differentiation nach diesen Größen ergiebt also eine richtige Gleichung. Führt man jedoch vorher die Voraussetzung ein, daß die Aenderungen an m und μ stets gleichzeitig und im gleichen Verhältniß geschehen, was die Gleichung $\Delta \mu = b \cdot \Delta m$ und $\mu = b \cdot m$ in sich schließt, wo b eine Constante ist, so wird aus der vorigen Gleichung

$$(\epsilon) \quad M \cdot m \cdot \sin \varphi = a \cdot \sin \omega + b \cdot m^2 \cdot f(\psi).$$

Differentiirt man diese nach m , so erhält man

$$(\zeta) \quad M \cdot \sin \varphi \cdot \Delta m = 2 \cdot b \cdot m \cdot f(\psi) \cdot \Delta m;$$

welche Gleichung mit m beiderseits multiplicirt giebt

$$M \cdot m \cdot \sin \varphi \cdot \Delta m = 2 \cdot b \cdot m^2 \cdot f(\psi) \cdot \Delta m$$

oder nach α und γ

$$T \cdot \Delta m = 2 \tau \cdot \Delta m,$$

folglich

$$(\eta) \quad T = 2 \cdot \tau.$$

Das heißt die erste Bedingung wird erfüllt werden, wenn die richtende Kraft des Erdmagnetismus gleich der doppelten des Hilfsstabes ist.

Um dieses Verhältniß der Kräfte zu erreichen, ist es nicht nothwendig, auf analytischem Wege die Form der Function ($f\psi$) zu bestimmen, nach welcher die richtende Kraft des Hilfsstabes von dem variablen ψ und den constanten h , r , ρ abhängt, was nicht nur einen sehr verwinkelten Calcül verlangt, sondern auch Resultate von Experimenten als Data voraussetzt, auf welche der Calcül gestützt wurde. Es genügt vielmehr, auf experimentellem Wege das Verhältniß der Torsionsconstanten (a) zum statischen Moment der richtenden Kraft des Erdmagnetismus ($M \cdot m$) zu ermitteln. Dießs könnte man allenfalls auf folgende Weise erreichen: man entfernt den Hilfsstab gänzlich. Dann wird der Bifilarstab eine neue Gleichgewichtslage einnehmen; und wenn dabei φ' und ω' die Winkel sind, welche die Axe des Stabes bezüglich mit Meridian und Fadenkopf bildet, so wird die Gleichung bestehen

woraus dann folgt

$$(9) \quad \frac{a}{M.m} = \frac{\sin \varphi'}{\sin \omega},$$

$$\text{wie auch } a = M.m \cdot \frac{\sin \varphi'}{\sin \omega} \text{ und } M.m = a \cdot \frac{\sin \omega}{\sin \varphi'}.$$

Ist nun φ_0 der Winkel, welchen der Bifilarstab in gewöhnlichem normalen Zustand mit dem Meridian bilden soll ($\varphi^0 = 90^\circ$ ist jedenfalls der beste), so ist das diesem entsprechende Drehungsmoment des Erdmagnetismus $T = M.m \cdot \sin \varphi^0$; und da dieses $= T = t + \tau$, τ aber $= \frac{1}{2} T$ seyn soll, so folgt, daß auch $t = \frac{1}{2} T$ oder $a \cdot \sin \omega^0 = \frac{1}{2} M.m \cdot \sin \varphi^0$ seyn muß. Daraus bestimmt sich dann einfach der Winkel ω^0 durch

$$\sin \omega^0 = \frac{M.m \cdot \sin \varphi^0}{2.a} = \frac{M.m \cdot \sin \varphi^0 \cdot \sin \omega'}{2.M.m \cdot \sin \varphi'} \quad (9)$$

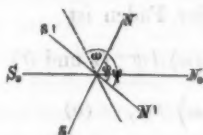
oder

$$(1) \quad \sin \omega^0 = \sin \varphi^0 \cdot \frac{\sin \omega'}{2 \cdot \sin \varphi'}.$$

Man richtet sonach den Kopf der Torsionsvorrichtung so, daß die Torsion der Fäden für sich allein den als unmagnetisch betrachteten Stab um den Winkel $\varphi^0 + \omega^0$ aus dem Meridian bringen würde. Darauf bringt man den Hilfsstab unter den beweglichen Stab und ändert entweder die Richtung oder den Abstand des Hilfsstabes so lange, bis der Bifilarstab den Winkel φ^0 mit dem Meridian bildet. Dann wird er mit dem Kopf der Fäden den berechneten Winkel ω^0 bilden und folglich $t = \frac{1}{2} T$, somit auch $\tau = \frac{1}{2} T$ seyn. Dadurch wird also, der Absicht gemäß, erreicht seyn, daß die Intensitätsänderungen in m und μ auf den Bifilarstab keinen Einfluß haben. Der Stab wird also seine Schwankungen ebenso machen, als ob m und μ constant wären.

ad 2. Die zweite Bedingung kann ebenfalls auf rein empirischem Wege erfüllt werden, ohne daß die verwickelte Function für die Richtkraft des Hilfsstabes analytisch dargestellt werden müßte. Nur die Voraussetzung ist zu machen, welche bei allen continuirlichen Functionen richtig

ist, daß innerhalb nahe liegender Gränzen die Aenderungen einer Variablen denen der andern proportionirt sind. Man kann etwa folgendermaßen verfahren. Ist der Apparat im normalen Zustand, so dreht man den Kopf der Fäden um einen kleinen Winkel. Dadurch wird auch der Bifilarstab seine Lage ändern, und das Gleichgewicht wird erfolgen unter den Winkeln φ'' , ω'' , ψ'' .



Die Aenderungen der Winkel d. h. $\psi'' - \psi^0$, $\omega'' - \omega^0$ ergeben sich durch die Ablesung. Man hat also das Verhältniß der Aenderungen und zwar ist zunächst

$$(\kappa) \quad \Delta\varphi = \Delta\psi,$$

was die Betrachtung der Figur lehrt, vorausgesetzt, daß für die Zwischenzeit des Experimentes der Meridian als unverändert angenommen werden kann. (Siehe Anmerkung I S. 442.) Dann ist:

$$(\lambda) \quad \frac{\Delta\omega}{\Delta\psi} = \frac{\omega'' - \omega^0}{\psi'' - \psi^0} = p, \text{ oder } \Delta\omega = p \cdot \Delta\psi.$$

Da nun bei diesen Aenderungen, welche bloß die Winkel, nicht aber die magnetischen Momente betreffen, drei andere Drehkräfte zur Wirksamkeit kommen, T'' , t'' , τ'' und $T'' = t'' + \tau''$ ist, so werden die betreffenden Aenderungen ΔT , Δt , $\Delta\tau$ in einer solchen Beziehung unter sich auftreten, daß $\Delta\tau$ als Function der beiden andern erscheint, und durch eine beliebige derselben ausgedrückt werden kann. Die numerische Bestimmung ergibt sich aus der Gleichung $T = t + \tau$ oder $\tau = T - t$ d. i.

$$\tau = M.m.\sin\varphi - a.\sin\omega;$$

woraus durch Differentiiren

$$\begin{aligned} \Delta\tau &= M.m.\cos\varphi.\Delta\varphi - a.\cos\omega.\Delta\omega \\ &= M.m.\cos\varphi.\Delta\psi - a.p.\cos\omega.\Delta\psi \quad (\kappa \text{ und } \lambda) \\ &= (M.m.\cos\varphi - a.p.\cos\omega)\Delta\psi. \quad (\nu) \end{aligned}$$

Will man $\Delta\tau$ ausdrücken durch das Drehungsmoment des Erdmagnetismus, so ist

$$\Delta \tau = (M.m.\cos\varphi - M.m.\frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}.p.\cos\omega)\Delta\psi \quad (\vartheta)$$

$$= M.m.(\cos\varphi - \frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}.p.\cos\omega)\Delta\psi. \quad (\xi)$$

Ausgedrückt durch die Torsionskraft der Fäden ist

$$\Delta \tau = (a.\frac{\sin\omega'}{\sin\varphi}. \cos\varphi - a.p.\cos\omega)\Delta\psi \quad (\nu \text{ und } \vartheta)$$

$$= a.(\frac{\sin\omega'}{\sin\varphi}. \cos\varphi - p.\cos\omega)\Delta\psi, \quad (o)$$

in welche Gleichungen für φ und ω die besonderen Werthe φ^0 , ω^0 der Normalstellung zu setzen sind, oder besser die Mittel $\frac{1}{2}(\varphi^0 + \varphi'')$, $\frac{1}{2}(\omega^0 + \omega'')$.

Ist somit die Function ermittelt, nach welcher die Aenderungen in der richtenden Kraft des Hilfsstabes von den Aenderungen der Winkel abhängen, so kann auch aus der durch magnetische Variationen bewirkten Aenderung der Winkel auf die Gröfse der Kräfte geschlossen werden, welche diese Aenderung hervorbringen, was das eigentliche Ziel ist. Da hiebei nicht blofs die Winkel, sondern auch die magnetischen Momente der Erde und der Stäbe als variabel betrachtet werden müssen, so mufs die Gleichung

$$M.m.\sin\varphi = a.\sin\omega + b.m^2.f(\psi) \quad (\text{vergl. } \epsilon)$$

nach M , m , φ , ω und ψ differentiirt werden. Somit ist

$$m.\sin\varphi.\Delta M + M.\sin\varphi.\Delta m + M.m.\cos\varphi.\Delta\varphi = a.\cos\omega.\Delta\omega + 2.b.m.f(\psi).\Delta m + b.m^2.\Delta f(\psi).$$

Die von Δm abhängigen Glieder heben sich nach der in 1) gegebenen Deduction auf (cf. ξ) und es bleibt

$$m.\sin\varphi.\Delta M = a.\cos\omega.\Delta\omega + b.m^2.\Delta f(\psi) - M.m.\cos\varphi.\Delta\varphi$$

$$= -a.\cos\omega.\Delta\varphi + \Delta\psi\tau - M.m.\cos\varphi.\Delta\varphi$$

weil $\Delta\omega = -\Delta\varphi$ ist;

$$= -M.m.\frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}. \cos\omega.\Delta\varphi + Mm(\cos\varphi - \frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}.p.\cos\omega)\Delta\varphi$$

$$- Mm.\cos\varphi.\Delta\varphi \quad (\text{cf. } \vartheta \text{ und } \xi).$$

$$= -M.m.(\frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}. \cos\omega - \cos\varphi + \frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}.p.\cos\omega + \cos\varphi)\Delta\varphi$$

$$= -M.m.(\frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}. \cos\omega + p.\frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}. \cos\omega)\Delta\varphi$$

$$= -M.m.\frac{\sin\varphi'}{\sin\omega}. \cos\omega(1+p)\Delta\varphi;$$

folglich

$$\Delta M = - \frac{M \cdot (1 + p) \cdot \sin \varphi' \cdot \cos \omega}{\sin \omega' \cdot \sin \varphi} \cdot \Delta \varphi.$$

Hierin sind für ω und φ die normalen Werthe ω^0 und φ^0 zu setzen. Die Gleichung giebt dann die Variation der horizontalen Componente des Erdmagnetismus als Function der beobachteten Aenderung des Winkels φ und zwar ganz unabhängig von dem magnetischen Moment der Stäbe und folglich auch unabhängig von der Temperatur. Die praktische Anwendung ist zugleich sehr leicht, weil der Coëfficient von $\Delta \varphi$ als constant betrachtet werden kann und nur bei sehr grossen Schwankungen auf die Aenderung des $\cos \omega$ Bedacht zu nehmen wäre, (was übrigens durch eine sehr kleine Tabelle in der Praxis sehr erleichtert würde) so wie auch nur nach längern Zeiträumen die bleibende Aenderung von M berücksichtigt zu werden brauchte.

Durch Anwendung der beschriebenen Compensation wird nun allerdings nur der Einfluß der Temperatur eliminirt, welcher sich in den Variationen des Stabmagnetismus äussert. Die Temperatur ändert aber ausserdem auch, obgleich sehr wenig den Torsions-Coëfficienten a , indem durch Temperaturzunahme die Fäden länger werden und somit die Torsionskraft vermindert wird. Diese Störung läßt sich auch mit obiger rein magnetischen Methode nicht beseitigen, weil sie eine mit der Temperatur stets genau und in unveränderlichem Verhältniß zusammenhängende ist, während die rein magnetische Wirkung der Wärme nicht genau dem Gang der Temperatur folgt. Wenn diese Störung im Apparat selbst eliminirt werden soll, so ist für sie eine rein mechanische Compensation anzuwenden; und zwar muß diese von der ersten Compensation, deren Zweck die Elimination der magnetischen Wirkungen der Wärme ist, getrennt und unabhängig seyn. Diese zweite Compensation könnte man aber auf eine höchst einfache Weise erzielen. Die Temperatur verlängert nämlich einestheils die Fäden und verringert dadurch die Torsionskraft; allein

anderseits vermehrt sie auch den Abstand der beiden Fäden von einander, und dadurch wird die Torsionskraft vermehrt. Die erste Wirkung steht mit der Ausdehnung im einfachen Verhältniß, die zweite aber im quadratischen. Wenn man also die Bügel, an denen die Fäden unmittelbar befestigt werden, aus einem Stoff verfertigt, dessen Ausdehnungscoëfficient gleich der Wurzel aus dem Ausdehnungscoëfficienten der Fäden ist, so werden sich ohne weitere Vorrichtung diese beiden an jedem Bifilar-Magnetometer nothwendig auftretenden Störungen gegenseitig aufheben. Man wird mit hinlänglicher Genauigkeit den Zweck erreichen, wenn die Fäden aus Silber, die Bügel aber aus Platin verfertigt werden.

Anmerk. I. Man kann auch die Variation der Declination, welche während der Dauer des Versuches stattfindet, eliminiren, indem man nach der zweiten Ablesung den Kopf der Fäden wieder in seine frühere Lage bringt und dann eine dritte Ablesung in einem solchen Moment macht, daß die drei Ablesungen durch gleiche Zeitintervalle getrennt sind. Aus der ersten und dritten Ablesung nimmt man das Mittel und hat damit dieselben auf den Augenblick der zweiten reducirt, so daß man (wenigstens wenn die Tageszeit gut gewählt ist) die Declination als unverändert annehmen kann. Sicherer wäre wohl noch folgendes Verfahren: Man läßt gleichzeitig an einem Declinations-Magnetometer die Declinations-Variation beobachten. Ist dieselbe zwischen den beiden Ablesungen $= \Delta D$, so ändert sich an der übrigen Deduction nur dies, daß nicht $\Delta \psi = \Delta \varphi$ gesetzt werden darf, sondern $\Delta \psi = \Delta \varphi + \Delta D$. Da aber die einzelnen Werthe $\Delta \psi$ und ΔD aus den Ablesungen bekannt sind, so ist auch $\Delta \varphi$ und somit das Verhältniß $\frac{\Delta \varphi}{\Delta \psi} = q$ bekannt. Es ist dann in der folgenden Deduction nur $q \cdot \Delta \psi$ statt $\Delta \varphi$ zu substituiren, was am Calcül nichts weiter ändert.

Anmerk. II. Die Deduction in No. 2 ist eigentlich nicht streng genau, weil die Aenderungen als *sehr klein*

vorausgesetzt werden. Würden dieselben bedeutender, so könnte man nicht mehr die Δm als Infinitesimalgrößen behandeln. Man müßte vielmehr auf die folgenden Glieder der Differentiale Rücksicht nehmen. Man würde dann erhalten

$$M. \sin \varphi . \Delta m = b . f(\psi) . 2 . m . \Delta m + b . f(\psi) \Delta m^2 .$$

Jedoch ist in der Praxis der Werth dieser Correction gänzlich vernachlässigbar. Denn nimmt man z. B. an, es sey $\Delta m = \frac{1}{100} m$, so wird aus obiger Gleichung

$$\frac{M . m . \sin \varphi}{100} = \frac{2 . b . m^2 . f(\psi)}{100} + \frac{b . m^3 . f(\psi)}{10000}$$

oder

$$\frac{T}{100} = \frac{2 . \tau}{100} + \frac{\tau}{10000} \text{ (vergl. } \alpha \text{ und } \gamma \text{ coll. } \epsilon \text{).}$$

Wird also $\tau = \frac{1}{2} T$ angenommen, so würde der in diesem Fall begangene Fehler nur $\frac{\tau}{10000}$ oder $\frac{T}{20000}$ betragen, was unmeßbar ist. In der Wirklichkeit sind aber die Aenderungen (Δm) des magnetischen Momentes der Stäbe noch geringer, wenigstens wenn sie nach den erfahrungsmäßigen Regeln magnetisirt werden, wenn sie namentlich bei der höchsten auszuhaltenden Temperatur magnetisirt und dann einem vielmaligen Wechsel der Temperatur unterworfen werden.

V. Ueber den in der Theorie der Batterieentladung angenommenen Widerstand des Schließungsbogens; von K. W. Knochenhauer.

In den die Entladung einer Batterie bestimmenden Formeln wird der Widerstand des Schließungsbogens nach den Gesetzen des galvanischen Stroms als constant angenommen. Gewinnt zwar der Widerstand für die gewöhnlich vorkommenden Fälle in den aus den Fundamentalgleichungen abgeleiteten Resultaten keine Bedeutung, so dürfte es doch

nicht gleichgültig seyn, ob die Annahme begründet ist oder nicht, zumal da beim Widerstand im Batteriestrom Verhältnisse auftreten, die zu einem nähern Aufschluß über diesen Strom beitragen können. Das Spiegelgalvanometer bot mir Gelegenheit, den Widerstand der Drähte im galvanischen Strom ebenso genau zu bestimmen, wie mittelst des Luftthermometers im Batteriestrom, und somit erlaube ich mir die Resultate meiner Versuche kurz mitzuthemen.

Den galvanischen Strom gab ein Thermo-Element aus zwei einen Fuß langen 2 bis $2\frac{1}{2}$ Linie breiten Streifen von Eisen und Neusilber; die Löthstelle war auf 2 Zoll herabgebogen, in eine unten geschlossene Glasröhre gesteckt, und so in eine Blechbüchse eingelassen, in der Wasser kochend erhalten wurde; die Dämpfe, welche allein die Glasröhre umgaben, wurden durch ein Seitenrohr abgeleitet und condensirt. Die beiden anderen Enden der Streifen, an welche Kupferdrähte (*K*) von 0,525 Linien Durchmesser gelöthet waren, tauchten in größere mit Wasser gefüllte Gefäße. Wurde dies Element bei einer Temperaturdifferenz von 85° C. mit dem Galvanometer mittelst 16' *K* so verbunden, daß der Draht beide Rollen hinter einander in gleicher Richtung durchfloß, so betrug die Ablenkung des Spiegels 698 Scalentheile (Millimeter)¹). Da diese Ablenkung zu groß war, weil ich den Ausschlag des Spiegels nach beiden Seiten beobachten wollte, so fügte ich von der zweiten Reihe ab noch 10",4 Neusilberdraht (von dem wie bisher so auch jetzt benutzten Normaldraht von 0,177 Linien Durchmesser) in den constanten Bogen ein. Zur Berechnung der Widerstände in Zollen des Normaldrahts wurden die abgelesenen Scalentheile auf Ablenkungen des Spiegels im Bogen reducirt und die geringe Abnahme des Stroms durch langsames Erwärmen des die beiden äußern Löthstellen umgebenden Kühlwassers berücksichtigt. In der ersten Reihe wurden nur 10" Platindraht von 0",0596 Durchmesser und 32" Platindraht von 0",061 Durchmesser eingeschaltet, deren Widerstand im Batteriestrom schon

1) Abstand der Scale vom Spiegel 2",123.

früher durch das Luftthermometer = 42,8 und 132,6 bestimmt war, und hieraus der Widerstand des constanten Bogens = 5,98 und 5,90 abgeleitet. Für die andern Drähte wurden zunächst von dem Normaldraht Längen von 24" ab bis 84" eingeschaltet. Diefs gab im Mittel aus zwei Reihen, den Widerstand des constanten Bogens (der obige und 10",4 Neus.) zur Einheit genommen,

Drahtlänge	Widerstand	auf 12"
24"	1,484	0,742
36	2,181	0,727
48	2,907	0,727
60	3,651	0,730
72	4,428	0,738
84	5,164	0,738

Mittel: 0,734.

Der constante Bogen aufser den 10",4 N. hat hiermit einen Widerstand = $1 - 0,636 = 0,364$ oder in Zollen des Normaldrahts = 5,95, also, mit Beachtung der vorher gefundenen Werthe 5,98 und 5,90, im Mittel einen Widerstand = 5,94.

Die folgenden Reihen gaben hiernach die nachstehend verzeichneten Widerstände:

Drähte	Widerstand
100' Kupferdraht (<i>K</i>) von 0",525 Durchm. ¹⁾	9,3
100' Messingdraht (<i>M</i>) " 0 ,522 "	31,5
8' Messingdraht (<i>m</i>) " 0 ,102 "	72,4
16' Eisendraht " 0 ,52 "	9,4
Sp. (<i>M. N</i>) gl. + 10' <i>K</i> ²⁾	9,4
Sp. (<i>M. N</i>) entg. + 10' <i>K</i>	9,4

Wenn die Spiralen incl. 10' *K* also von 90' Länge denselben Widerstand wie 100' *K* leisten, so liegt der Grund

- 1) Die vier ersten Drähte waren *gestreckt*, d. h. in einer Weise ausgespannt, daß die Theile keine merkbare Induction auf einander ausüben konnten.
- 2) Die flachen Spiralen *M* und *N* enthalten in 12½ Windungen je 40' *K*; sie standen einander parallel und waren nur durch eine Glastafel getrennt. Der Strom lief durch beide hinter einander bei gl. in gleicher, bei entgegengesetzter Richtung.

nicht etwa in der Spiralforn, denn sonst wäre der Widerstand in den beiden ungleichen Verbindungsweisen ungleich geworden, sondern entweder in dem etwas verschiedenen Leitungsvermögen dieses früher erhaltenen Kupferdrahts oder, was mir wahrscheinlicher ist, in einer geringen Hemmung des schwachen Stroms in den auf die Enden geschraubten Quecksilbernäpfchen.

Hierauf wurde der Widerstand dieser Drähte für den Batteriestrom in einem Schliessungsbogen von 23' Länge (incl. Thermometer und Funkenmesser) mittelst des Luftthermometers bestimmt, wobei die Batterie aus 1, 2 oder 4 Flaschen ¹⁾ bestand, deren Capacitäten sich wie 1 : 1,966 : 3,838 verhalten.

Drähte	Widerstand bei einer Batterie von		
	1 Fl.	2 Fl.	4 Fl.
100' K.	39,5	31,1	26,3
100' M.	61,4	52,3	46,4
Sp. $M + 1' K.$ oder $N + 1' K.$	32,0	23,0	—
$M + N + 2' K.$	52,4	39,5	—
$R_1 + 2' K$ oder $R_2 + 2' K^2)$	50,1	—	—
$R_1 + R_2 + 4' K.^3)$	82,1	—	—
Sp. ($M. N$) gl. $+ 4' K.^4)$	67,0	48,5	40,4
Sp. ($M. N$) entg. $+ 4' K.$	39,3	31,6	—
8' m.	73,7	—	—

Mit Ausnahme der 8' feinen Messingdraht (wo die Differenz noch innerhalb der Beobachtungsfehler fällt) ist der Widerstand im Batteriestrom gröfser als im galvanischen Strom.

Die beiden gestreckten Drähte 100' K. und 100' M. bieten zunächst einen mit der Gröfse der Batterie veränderlichen Widerstand dar. Zieht man den galvanischen Wi-

1) Es sind diefs die früher A , $A + B$, $A + B + 2F$ genannten Flaschen.

2) Die Galvanometer-Rollen R waren vom Instrument genommen, weil sonst der Dämpfer und der Spiegel stören.

3) Die beiden Rollen standen ebenso wie M und N hinter einander in einer solchen Lage, dafs sie auf einander nicht induciren konnten.

4) Da Funken gegen die Glastafel schlugen, was unsichere Beobachtungszahlen gab, so standen die Spiralen hier um 12" aus einander.

derstand 9,3 und 31,5 ab, so bleiben die Zahlen 30,2 — 21,8 — 17,0 und 29,9 — 20,8 — 14,9, die als gleich angesehen werden können; sie geben im Mittel 30,0 — 21,3 — 15,9 und verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus der Gröfse der Batterie. Dieser Widerstand stammt ohne Zweifel von der auf der Oberfläche enthaltenen Elektrizität her und mag deshalb Oberflächenwiderstand heißen. Bei den feinem Drähten, den 8' m. und den Platindrähten, ist er nicht bemerkbar, selbst beim Neusilberdraht bleibt er gering und wird durch die Beobachtungsfehler verdeckt. Die Stärke der Ladung übt auf diesen Widerstand keinen Einfluss aus.

Die Kupferdrähte in Spiralforn geben aufserdem einen aus der Induction entstehenden Widerstand, der sichtbar mit der Länge des Schliessungsbogens sich ändert¹⁾. Dasselbe ist mit den gestreckten Drähten der Fall, doch konnte ich des Raumes wegen keine gröfsern Längen wie bei den Spiralen anwenden und somit die Aenderung nicht einmal annähernd sicher bestimmen. Zieht man bei den Spiralen *M* und *N* den galvanischen Widerstand 4,3 ab und bei den Galvanometerrollen 1,6 (nämlich auf die das Element bildenden Streifen 1,25 gerechnet), so bleibt an Widerstand einer Spirale und einer Rolle bei einer Batterie von 1 Fl. 27,7 — 21,9 und 48,5 — 39,4, wenn die aeq. Länge des Schliessungsbogens von 191,7 auf 360,4 und von 237,0 auf 451,0 Fufs übergeht. Mit Rücksicht auf vorkommende kleine Störungen²⁾ dürften die Widerstände proportional zur Quadratwurzel aus der Länge des Schliessungsbogens abnehmen.

Wird diefs Gesetz als annähernd richtig angenommen, so läfst sich der aus der Induction entspringende Widerstand berechnen, und man wird darin eine Bestätigung des Gesetzes, wenn auch nicht in strengster Form erkennen.

1) Die Stärke der Ladung übt auch hierbei keinen Einfluss aus.

2) Wenn der Strom durch die Spirale geht, so ist der Schall des Funkens viel dumpfer, als wenn der den gleichen Widerstand gebende Neusilberdraht eingeschaltet ist. Der Widerstand zwischen den Kugeln des Funkenmessers möchte sich damit wohl etwas ändern.

Nach früheren Beobachtungen ist die aeq. Länge von Sp. *M* oder *N* = 167',7, von Sp. (*M. N*) gl. = 566',8 und von Sp. (*M. N*) entg. = 104',0. Nun geben mit der Batterie von 1 Fl. 100' *K* in einem 123' langen Schließungsbogen einen Widerstand = 39,5 und einen Oberflächenwiderstand = 30,2; ebenso geben

	im Bogen von	an Wider- stand	und nach Abzug des galvan.
Sp. <i>M</i> + 1' <i>K</i>	191',7	32,0	27,7
Sp. <i>M</i> + <i>N</i> + 2' <i>K</i> .	360',4	52,4	43,8
Sp. (<i>M. N</i>) gl. + 4' <i>K</i>	593',4	67,0	58,2
Sp. (<i>M. N</i>) entg. + 4' <i>K</i>	131',0	39,3	30,5

Werden diese Widerstände nach dem angegebenen Gesetz auf einen Schließungsbogen von 123' reducirt, so entstehen die Widerstände 34,6 — 75,0 — 127,8 — 31,4; hiervon geht der Oberflächenwiderstand für 41' — 82' und 84' ab und es bleiben 22,2 — 50,2 — 102,4 — 6,0 oder für eine Spirale 22,2 — 25,1 — 51,2 — 3,0, die den Widerstand (*W*) durch Induction ausmachen. Die Gröfse der Induction (*J*) entnimmt man aus dem Zuwachs an aeq. Länge im Verhältnifs zur natürlichen Länge als Einheit. Diefs giebt

No. 1.

Draht	<i>J</i>	<i>W</i>	$\frac{W}{J}$
Sp. <i>M</i>	3,19	22,2	6,96
"	3,19	25,1	7,87
Sp. <i>M</i> gl.	6,08	51,2	8,42
Sp. <i>M</i> entg.	0,30	3,0	—

Mittel 7,74.

In derselben Weise erhält man bei einer Batterie von 2 Fl.

No. 2.

Draht	<i>J</i>	<i>W</i>	$\frac{W}{J}$
Sp. <i>M</i>	3,19	14,5	4,57
"	3,19	17,5	5,48
Sp. <i>M</i> gl.	6,08	34,5	5,57
Sp. <i>M</i> entg.	0,30	2,5	—

Mittel 5,24.

Aus frühern Beobachtungen kann ich einen andern Fall hinzufügen. Auf eine Papprolle (r') von 1' Durchmesser etwa waren 103' K in 32 Windungen gewunden und auf eine zweite (r''), von $\frac{1}{2}$ Zoll kleinerem Durchmesser, so daß die Rollen in einander geschoben werden konnten, 101,5' K in 33 Windungen. Mit 2 Fl. boten in einem Schließungsbogen von 20' Länge 100' K gestreckt einen Widerstand = 36,0 und

	mit einer aeq. Länge von	einen Widerstand
r'	694,7	56,0
r''	677,5	53,1
(r', r'') gl.	2633,0	111,0
(r', r'') entg.	118,3	58,6

Rechnet man mit dem oben verzeichneten galvanischen Widerstand und nimmt in den beiden letzten Fällen die Rollen als gleich an, so erhält man auf einen Bogen von 120' reducirt

No. 3.			
Draht	J	W	$\frac{W}{J}$
r'	5,74	85,7	14,93
r''	5,67	78,2	13,80
r gl.	12,19	188,9	15,50
r entg.	— 0,42	— 6,0	14,28
Mittel 14,63.			

Reducirt man diese Zahl von 102' Drahtlänge auf 100' und die beiden andern Zahlen von 40' Drahtlänge ebenfalls auf 100' und zugleich von einem Schließungsbogen von 123' auf 120', so beträgt in einem zu 120' angenommenen Schließungsbogen der Widerstand einer Induction, welche 100' K in natürlicher Länge auf eine aequivalente Länge von 200' steigert, bei Anwendung einer Batterie von 1 Fl. nach No. 1 19,6 und von 2 Fl. nach No. 2 13,3, nach No. 3 14,3, welche letzten Zahlen für 1 Fl. auf 18,6 und 20,1 übergehen. Der Inductionswiderstand beträgt also unter den genannten Bedingungen im Mittel 19,4.

Ganz andere Verhältnisse bietet der Eisendraht dar.

Sein Widerstand ist nicht nur von der Größe der Batterie abhängig, sondern auch von der Stärke der Ladung, indem ein schwächerer Strom mehr als ein stärkerer gehemmt wird; die Länge des Schließungsbogens ist dagegen ohne Einfluß. Frühere Beobachtungen mit dem oben angeführten Eisendraht von 16' Länge gaben den Widerstand desselben

Lad. 40¹⁾ mit 1 Fl. = 109,6 mit 2 Fl. = 78,0

Lad. 32 " 2 " = 89,5 " 4 " = 64,2

Dasselbe findet statt, wenn ein Eisendrahtbündel in eine Spirale eingeschoben wird. Um zu sehen, ob die Stärke des gewundenen Drahts hierbei zu berücksichtigen sey, unwickelte ich eine 8 Zoll lange und 8 Linien weite Glasröhre, die mit gefirniften Eisendrahten gefüllt war, einmal mit 16 $\frac{1}{2}$ " K, dann mit 26 $\frac{1}{2}$ " m. in genau denselben 12 Windungen. Mit 1 Fl. (Lad. 32) war der Widerstand 58,9 und 78,3, also nach Abzug des Drahtwiderstandes von 0,2 und 20,0 der durch die Eisendrahte bewirkte = 58,7 und 58,3, ebenso mit 2 Fl. (Lad. 32) der letztere Widerstand = 38,8 und 40,0, folglich ein gleicher in beiden Fällen.

VI. Ueber die mehrfachen Bilder in ebenen Glasspiegeln;

von Dr. O. Bermann zu Liegnitz.

Erst jetzt ist mir die Abhandlung des Hrn. Dr. Stratingh (in Bd. 122 dieser Annalen) über obigen Gegenstand zu Gesicht gekommen, was ich um so mehr bedaure, als der von ihm für die Beantwortung einer hierher gehörigen Frage gestellte Termin längst vorüber ist, das Folgende daher als überflüssig oder doch als nicht mehr zeitgemäß angesehen werden könnte. Da mir anderweitige Beantwortung jedoch

1) Lad. 40 bedeutet eine Schlagweite von 1,85 und Lad. 32 von 1,45 Linien.

nicht erschienen ist, so gestatte ich mir auch auf diese Gefahr hin die folgende Erklärung, welche ich für vollkommen genügend halte.

Der Umstand, daß ein bloßes Umlegen des Spiegels hinreicht, um die angegebene Aenderung in der Stellung der Bilder zu bewirken, weist schon darauf hin, daß in der wohl bei allen Glasspiegeln mehr oder weniger stattfindenden ungenauen Parallelität der beiden Ebenen der Grund dieser Erscheinung zu suchen seyn wird. In der That läßt sich der Umstand, daß das erste — durch einmalige Reflexion an der Hinterwand hervorgerufene — Bild (genauer: dessen perspectivische Projection durch die vordere Spiegelfläche) sich als das dem Auge nächste zeigen kann, (wobei von dem durch Reflexion an der Vorderwand erzeugten Bild ganz abgesehen wird) dadurch erklären, daß man eine Convergenz dieser Ebene statuirt der Art, daß z. B. schon das zweite Bild durch einen jenseits des Loths PQ auffallenden — nach zweimaliger Reflexion an der Hinterwand in die Pupille gelangenden — Strahlenbüschel hervorgerufen wird, und dann (Fig. 5 Taf. III) O_2 zwischen O_1 und Q fällt. Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß der leuchtende Punkt sich zwischen dem Auge und dem Durchschnitt der (gehörig erweiterten) Spiegelebenen befindet. Aus Fig 5* erhellt, daß wenn n den Brechungsindex, ω den Convergenzwinkel der Ebenen, die successiven α , ($\alpha_1, \alpha_2 \dots$) die Einfallswinkel des von außen her auf die Vorderwand fallenden Strahls und der aus denselben gebrochen hervorgehenden Strahlen, die successiven β die der auf beide Wände von innen her treffenden bedeuten, die Relationen

$$\beta_1 = \omega + \beta, \beta_2 = \omega + \beta_1, \dots$$

$$\sin \alpha = n \sin \beta, \sin \alpha_1 = n \sin \beta_2, \sin \alpha_2 = n \sin \beta_3, \dots$$

stattfinden. Für die m mal an der Hinterwand reflectirten, hat man also $\sin \alpha_m = n \sin (2m\omega + \beta)$, so daß, obgleich für ein größeres m das ursprüngliche α (also auch β) kleiner werden muß, damit der Strahl ins Auge gelange, doch bei hinreichend großem ω der Werth des α_m mit m wachsen

und demnach die von Hrn. S. beobachtete Erscheinung eintreten wird.

Für die auf das zweite folgenden Bilder ist in Fig. 5 Taf. III die Zeichnung nicht entworfen worden; doch ist klar, daß die erzeugenden Strahlen nicht jenseit PAB fallen, wenn AB auf der hinteren Wand normal ist. Die allgemeine Berechnung des Zusammenhanges, der zwischen dem α und der Lage des Auges so wie des leuchtenden Punkts, stattfindet, wird dadurch sehr erschwert, daß man für $\sin \alpha$ oder $\operatorname{tg} \alpha$ zu einer Gleichung höheren Grades gelangt, die sich nur für den Fall, daß Auge und leuchtender Punkt den Spiegel unmittelbar berühren — also für eine in der Wirklichkeit nie vollkommen zu realisirende Annahme — so reducirt, daß ihre Wurzeln sich in einfacher Gestalt zeigen; dann aber gerade von der hier in Frage stehenden eigenthümlichen Erscheinung keine Rede seyn kann.

In Betreff des Orts der Bilder bin ich mit Hrn. S. keineswegs gleicher Ansicht. Ohne hier in Detail einzugehen, verweise ich auf meinen Aufsatz „Ueber den scheinbaren Ort unter Wasser befindlicher Objecte“ im Jahrg. 1863 der (von Hrn. Prof. Schloemilch herausgegebenen) Zeitschrift für Mathematik und Physik¹⁾. Nicht — was Hr. S. für selbstverständlich hält — der Punkt, wo sich zwei der in die Pupille gelangenden Strahlen, die um den Durchmesser derselben von einander entfernt in sie eintreten, rückwärts verlängert schneiden, sondern — wie ich a. a. O. ausführlich begründet habe — der, wo diejenigen von den unter gleichen Neigungswinkeln gegen die vordere Spiegelwand aus dieser in die Pupille eintretenden Strahlen, von denen einer mit der Axe des Auges zusammenfällt, sich *insgesammt* vereinigen, giebt für *planparallele* Spiegel den Ort des Bildes an. Für einen *vollkommen planparallelen*

1) Leider ist diese Arbeit, da ich die Correctur des Drucks nicht selbst besorgen konnte, durch Druckfehler auf mir ganz unbegreifliche Weise entstellt; doch habe ich die als minder augenfälligen derselben sofort berichtigt.

Glasspiegel ist hiernach, trotz der Brechung an der Vorderwand, die alte Annahme, daß die Bilder sämtlich in der vom leuchtenden Punkt auf den Spiegel gefällten Normalen liegen, richtig: denn der genannte Strahlen-Vereinigungspunkt ist identisch mit dem, wo die verlängerte jedesmalige Augenaxe diese Normale trifft. Doch wird die Tiefe der Bilder (hinter der vorderen Spiegelebene) durch die Lage des Auges und des leuchtenden Punktes bedingt, indem, wenn d und D die Länge der von diesen resp. auf den Spiegel gefällten Normalen, a den Abstand der Fußpunkte derselben, δ die Dicke des Spiegels bedeutet (Fig. 6 Taf. III), die Relation

$$(D + d) \operatorname{tg} \alpha_1 + 2\delta \operatorname{tg} \beta_1 = a$$

oder

$$(D + d) \operatorname{tg} \alpha_1 + \frac{2\delta \sin \alpha_1}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha_1}} = a,$$

also eine Gleichung vom vierten Grade für $\operatorname{tg} \alpha_1$, oder $\sin \alpha_1$, besteht. Für das zweite, dritte usw. Bild ist hier nur resp. 2δ , 3δ , ..., für δ zu substituieren. Für die scheinbare Tiefe der Bilder folgt sodann $T = (a - D \operatorname{tg} \alpha) \operatorname{cotg} \alpha = a \operatorname{cotg} \alpha - D$.

Anders verhält es sich bei nicht genau planparallelen Spiegeln (Fig. 7 Taf. III). Unter gleichen Winkeln vom leuchtenden Punkt P auf die Vorderwand fallende Strah-

- 1) Um den Gröszfall, wo Auge und leuchtender Punkt den Spiegel berühren, hervorzuheben (wobei jedoch zwischen dem Auge und der vorderen Spiegelwand noch eine unendlich dünne Luftschicht gedacht wird) erhält man hier mit Vernachlässigung von D und δ , für die Sinus der

successiven α die Werthe $\frac{na}{\sqrt{a^2 + 4\delta^2}}$, $\frac{na}{\sqrt{a^2 + 16\delta^2}}$, $\frac{na}{\sqrt{a^2 + 36\delta^2}}$, ...

und für die zugehörigen T die Werthe $\frac{1}{n} \sqrt{4\delta^2 - (n^2 - 1)a^2} - D$,

$\frac{1}{n} \sqrt{16\delta^2 - (n^2 - 1)a^2} - D$, $\frac{1}{n} \sqrt{36\delta^2 - (n^2 - 1)a^2} - D$, ... Soll

in diesem Gröszfall ein erstes, zweites, ... Bild möglich seyn, so muß a resp. $< \frac{2\delta}{\sqrt{n^2 - 1}}$, $\frac{4\delta}{\sqrt{n^2 - 1}}$, $\frac{6\delta}{\sqrt{n^2 - 1}}$, ... seyn, widrigenfalls das

Wahrnehmen des Bildes durch die totale Reflexion des Strahls an der Vorderwand verhindert wird.

len bilden auch noch nach der Brechung einen Kreiskegel mit derselben Axe wie der ursprüngliche Kegel, dessen Spitze Q aber über P liegt. Die hintere Wand schneidet aus ihm (da ihre Convergenz gegen die Vorderwand doch nur gering ist) eine Ellipse aus. Die im Perimeter dieser Curve reflectirten Strahlen bilden wiederum einen ihm gleichen Kegel von umgekehrter Lage, dessen Axe auf der Hinterwand senkrecht steht und aus dem die Vorderwand eine der vorigen ähnliche größere Ellipse ausschneidet; die aus der Vorderwand gebrochen austretenden Strahlen bilden eine complicirtere Fläche und umbüllen eine Brennnlinie doppelter Krümmung, so daß die in die Pupille gelangenden Strahlen nicht mehr wie vorhin aus in der Axe des letzten Kegels liegenden Punkten divergiren¹⁾. Die genaue Berechnung des Orts, wo sich die dem mit der Augenaxe zusammenfallenden Strahl benachbarten Strahlen schneiden, ist vielleicht eine höchst complicirte. So viel läßt sich aber schon durch die Zeichnung ermitteln, daß die successiven Bilder sich immer weiter vom Auge entfernen, so daß sie in schräger Richtung gegen die Spiegelfläche aneinandergereiht erscheinen müssen. Hiermit stimmt auch die Beobachtung, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man ein brennendes Licht nahe vor den Spiegel hält und in sehr schiefer Richtung gegen diesen sieht. Die Bilder der Flamme bilden meistens eine schräge Reihe, was man am deutlichsten erkennt, wenn das Licht so gehalten wird, daß sie sich theilweise decken.

Im December 1865.

- 1) Es werden nämlich diese Strahlen von denjenigen, die vom leuchtenden Punkte in der Weise ausgehen, daß sie auf die Vorderwand des Spiegels unter Winkeln auffallen, welche ebenfalls unter sich gleich sind und von denen der ersteren Strahlen unendlich wenig differiren, von den Strahlen also, die nach der Reflexion der Vorderwand in der obigen Ellipse concentrischen und unmittelbar benachbarten Ellipsen treffen, in einer Brennnlinie doppelter Krümmung geschnitten, und es liegt natürlich diese Curve auf der trichterförmigen Brennfläche, welche durch das ganze die unbegrenzte Vorderwand treffenden Strahlen-Halb-
büschel schließlich umbüllt wird. Dieß sey größerer Deutlichkeit wegen hinzugefügt.

VII. Zur theoretischen Berechnung der Vergrößerung beim Mikroskop; von Dr. Arndt,

Oberlehrer am Gymnasium in Spandau.

Bei der wichtigen Stellung, die das Mikroskop heut zu Tage bei naturwissenschaftlichen Untersuchungen einnimmt, und bei der allgemeinen Verbreitung, die es bei Gelehrten und Laien gefunden hat, scheint es um so mehr geboten, einmal die Wirkung seiner Gläser von den verschiedensten Gesichtspunkten aus zu erforschen, als selbst in ausführlichen Werken diese Theorie entweder gar nicht, oder nur andeutungsweise behandelt ist. Es dürfte aber gerade in diesem Falle erst eine vergleichende und bis zu Ende geführte theoretische Rechnung volles Licht verbreiten.

Die folgende Rechnung ist theoretisch, weil sie von der Dicke der Gläser und von der Krümmung der Bilder absieht. Sie ist zugleich elementar und setzt nichts weiter voraus als die bekannte optische Formel

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{a'} = \frac{1}{f},$$

woraus sich die Vergrößerung ergibt $\frac{a'}{a} = \frac{f}{a-f}$, und den Satz, dafs, wenn p und p_1 die Brennweiten zweier Linsen und m ihre Entfernung ist, die Brennweite der äquivalenten Linse gefunden wird $= \frac{pp_1}{p+p_1-m}$, der Focalabstand $= \frac{p(p_1-m)}{p+p_1-m}$, und dafs folglich die Differenz $\frac{pm}{p+p_1-m}$ die Entfernung des optischen Mittelpunkts der äquivalenten Linse vom vorderen Glase angibt.

Ein für alle Mall soll das Ocularglas mit A , das Objectiv (Glas oder System) mit B und das Collectiv mit C bezeichnet werden. Ihre Brennweiten seyen resp. a , b und c , die deutliche Sehweite d und die Entfernung von A und B gleich e . Um die Formeln möglichst einfach zu erhalten,

ist angenommen, was in der That bei den meisten Ocularen zutrifft, daß die Entfernung der beiden Gläser des Oculars (A und C) $= \frac{3a+c}{3}$ ist. Im Uebrigen ist die Rechnung ganz allgemein gehalten.

1.

Die Vergrößerung des Ocularglases ist $\frac{a+d}{a}$, die Brennweit des ganzen Oculars ist, unabhängig von C , $= \frac{2}{3}a$. Wollte man aber daraus den Schluss ziehen, daß die Vergrößerung $= \frac{3a+2d}{3}$, mithin das Verhältniß der Vergrößerungen des Ocularglases und des Oculars, das für die Folge die Reduction genannt werden soll, $= \frac{3(a+d)}{3a+2d}$ sey, so würde man, wie sich zeigen wird, in einen argen Irrthum verfallen. Für das Augenglas kann nämlich, wenn es auch nicht die vortheilhafteste Stellung ist, das Auge dicht am optischen Mittelpunkt gedacht werden. Für das Ocular ist dies unmöglich. Das Auge befindet sich mindestens in einer Entfernung von $\frac{a(c+3a)}{2c}$ vom optischen Mittelpunkt des Oculars. Das Bild liegt statt in d in

$$\frac{2cd - a(c+3a)}{2a},$$

und die wahre Vergrößerung des Oculars ist:

$$\frac{2cd - a(c+3a)}{2c \cdot \frac{2}{3}a} + 1 = \frac{2c(a+d) - 3a^2}{3ac} = \frac{2}{3} + \frac{2d}{3a} - \frac{a}{c}.$$

Die wahre Reduction ist:

$$\frac{2c(a+d) - 3a^2}{3c(a+d)}.$$

2.

Dasselbe Resultat ergibt ein zweiter Weg der Betrachtung.

Die Entfernung der Blendung und somit der Stelle, wo das durch das Collectiv reducirte Bild erscheint, ist

$= \frac{a+d}{a+d}$ von A , folglich von $C = \frac{3a^2 + c(a+d)}{3(a+d)}$. Dazu gehört eine Entfernung des Luftbildes ohne Collectiv von diesem $= \frac{c[3a^2 + c(a+d)]}{2c(a+d) - 3a^2}$. Durch Division der beiden Brüche erhält man aber offenbar die Reductionsgröfse, nämlich

$$\frac{3a^2 + c(a+d)}{3(a+d)} \times \frac{2c(a+d) - 3a^2}{c[3a^2 + c(a+d)]} = \frac{2c(a+d) - 3a^2}{3c(a+d)}.$$

3.

Endlich führt noch ein dritter Weg zu demselben Ziele. Die Entfernung von B und C ist $= \frac{3(e-a)-c}{3}$, die des nicht reducirten Luftbildes von $C = \frac{c[3a^2 + c(a+d)]}{2c(a+d) - 3a^2}$. Es verhält sich die Gröfse dieses Luftbildes zur Vergrößerung bis zum Collectiv wie

$$\begin{aligned} \frac{3(e-a)-c}{3} : \left[\frac{3(e-a)-c}{3} + \frac{c[3a^2 + c(a+d)]}{2c(a+d) - 3a^2} \right] &= \\ = \frac{[3(e-a)-c][2c(a+d) - 3a^2]}{3(e-a)[2c(a+d) - 3a^2] + c[12a^2 + c(a+d)]}. \end{aligned}$$

Die vom Mittelpunkt des Objectivs kommenden Hauptstrahlen werden nun durch das Collectiv dergestalt gebrochen, als ob sie sich in einer Entfernung von $\frac{3c(e-a)-c^2}{3(e-a)-4c}$ über dem Collectiv vereinigen wollten, während doch das Bild in $\frac{3a^2 + c(a+d)}{3(a+d)}$ Entfernung zu Stande kommt.

Das Verhältnifs der Vergrößerungen bei Entfernungen o und p würde seyn: $\frac{o-p}{o} = 1 - \frac{p}{o}$, hier

$$\begin{aligned} &= 1 - \frac{[3a^2 + c(a+d)][3(e-a)-4c]}{3c(a+d)[3(e-a)-c]} \\ &= \frac{3(e-a)[2c(a+d) - 3a^2] + c[12a^2 + c(a+d)]}{3c(a+d)[3(e-a)-c]}. \end{aligned}$$

Die Multiplication der beiden einzelnen Brüche, welche die Reduction des ohne Collectiv zu Stande gekommenen Bil-

des bis zum Collectiv und von da bis zur Blende kennen lehren, ergiebt die Gesamtreduction:

$$\frac{2c(a+d) - 3a^2}{3c(a+d)}.$$

Anmerk. Um einem etwaigen Mißverständniß vorzubeugen, sey noch bemerkt, daß bei wirklicher Beseitigung des Collectivs eine, wenn auch ganz geringe, Aenderung in der Lage des Objects nöthig wird. Das Luftbild muß dann wirklich mit der Blendung zusammenfallen; die Vergrößerung durch das bloße Ocularglas ist etwas geringer als vorher. So fand sich in einem concreten Falle, daß das Ocularglas, statt 1,663mal, nur 1,5046mal stärker vergrößerte als das Ocular, was sich durch Mikrometermessung bestätigte.

4.

Die Entfernung des nur supponirten Luftbildes vom Objectiv C ist

$$= \frac{3(e-a)[2c(a+d) - 3a^2] + c[12a^2 + c(a+d)]}{3[2c(a+d) - 3a^2]},$$

die Vergrößerung:

$$= \frac{3(e-a-b)[2c(a+d) - 3a^2] + c[12a^2 + c(a+d)]}{3b[2c(a+d) - 3a^2]}.$$

Dies noch multiplicirt entweder mit der Reductionszahl und der Vergrößerung des Ocularglases, oder, was dasselbe ist, mit der Vergrößerung des ganzen Oculars, giebt die Gesamtvergrößerung des Mikroskops:

$$= \frac{3(e-a-b)[2c(a+d) - 3a^2] + c[12a^2 + c(a+d)]}{9abc}.$$

5.

Die bisherigen Rechnungen nehmen, wie es allgemein geschieht, das Collectivglas mit dem Ocularglase zum sogenannten Ocular zusammen. So selten es aber geschieht, so richtig ist es, daß das Collectiv seiner Natur und Wirkung nach zum Objectiv zu rechnen ist. Der Hauptgrund, warum man diese Betrachtungsweise meidet, liegt wohl in

dem Umstande, daß die Brennweite negativ wird, so daß die beiden Gläser zusammen etwa wie ein aequivalenter Hohlspiegel wirken. Trotz dieser Schwierigkeit wird sich auch so dieselbe Vergrößerung ergeben.

Die aequivalente Brennweite ist:

$$= \frac{3be}{3(a+b-e)+4c},$$

die Entfernung des optischen Mittelpunkts:

$$= \frac{b[c-3(e-a)]}{3(a+b-e)+4c}.$$

Die Entfernung von B und C ist:

$$\frac{3(e-a)-c}{3},$$

folglich die des supponirten (nicht reducirten) Luftbildes vom Objectiv B : $= \frac{3(e-a)N+eM}{N}$, wenn man der Kürze wegen $2c(a+d)-3a^2=N$ und $12a^2+c(a+d)=M$ setzt. Zu dieser Entfernung des Luftbildes gehört für B eine Entfernung des Objects:

$$= \frac{3b(e-a)N+beM}{3(e-a-b)N+eM}.$$

Subtrahirt man diesen Werth von der weiter oben gefundenen Entfernung des optischen Mittelpunkts (des aequivalenten Hohlspiegels), nämlich $= \frac{b[c-3(e-a)]}{3(a+b-e)+4c}$, so erhält man

$$\begin{aligned} & \frac{b[c-3(e-a)]}{3(a+b-e)+4c} + \frac{3b(e-a)N+beM}{3(a+b-e)N-eM} \\ &= \frac{3be}{3(a+b-e)+4c} \times \frac{N[b+3(e-a)]+(b+c)M}{3(a+b-e)N-eM}. \end{aligned}$$

Für irgend eine (negative) Brennweite f und die Entfernung s ist aber der negative reciproke Werth der Vergrößerung $= \frac{s}{f} + 1$. Im vorliegenden Fall ist die Brennweite (s. o.) $= \frac{3be}{3(a+b-e)+4c}$; sonach hebt sich dieser Bruch und es bleibt der negative reciproke Werth der Vergrößerung:

$$\begin{aligned}
&= \frac{N[b+3(e-a)] + (b+c)M}{3(a+b-e)N - cM} + 1 \\
&= \frac{N[b+3(e-a)] + bM + cM + 3bN - 3(e-a)N - cM}{3(a+b-e)N - cM} \\
&= \frac{b(4N+M)}{3(a+b-e)N - cM} = \frac{b[8c(a+d) - 12a^2 + 12a^2 + c(a+d)]}{3(a+b-e)N - cM} \\
&= \frac{9bc(a+d)}{3(a+b-e)N - cM}
\end{aligned}$$

Der positive eigentliche Werth der Vergrößerung bis zur Blende, eine Wirkung von Objectiv und Collectiv zusammen, ist

$$= \frac{3(e-a-b)[2c(a+d) - 3a^2] + c[12a^2 + c(a+d)]}{9bc(a+d)}.$$

Multiplicirt man diesen Werth mit $\frac{a+d}{a}$, der Vergrößerung des Ocularglases, so ergibt sich schliesslich dieselbe Gesamtvergrößerung wie in No. 4.

6.

Haben die voranstehenden allgemeinen Rechnungen von verschiedenen Gesichtspunkten aus das Zusammenwirken der am Mikroskop combinirten Gläser gezeigt, so sey zur Erläuterung gestattet einige Ergebnisse eines concreten Falles mitzutheilen. Das untersuchte Mikroskop hat vier Oculare und ein schwächstes Objectiv von fast 45^{mm} Brennweite. Bei einer Entfernung $e = 220^{\text{mm}}$ und der deutlichen Sehweite $d = 250^{\text{mm}}$ ergaben sich folgende Zahlen, alles in Millimetern gerechnet.

Oculare	I.	II.	III.	IV.
Oculargläser	100	25	20	40
Collectivgläser	60	45	36	30
Entfernung beider	150	40	32	25
Aequivalente Linse	50	25	30	20
Vergrößerung der Oculargläser	17	11	37	70
Reduction	93	61	143	488
Vergrößerung der ganzen Oculare	46	61	76	229

Vergr. bis zum nicht red.

	I.	II.	III.	IV.
Luftbilde	2297 392	1025 244	6443 1320	22803 2496
Gesamtvergrößerung für				
40 ^{mm}	2297 108	1025 36	6443 190	22803 472

Das Verhältniß dieser Gesamtvergrößerung ist

1 : 1,3387 : 1,6830 : 2,5906,

während als Mittel aus sehr zahlreichen directen Messungen gefunden wurde:

1 : 1,317 : 1,64 : 2,47.

VIII. Ueber eine neue Bestimmung der Quecksilber-Einheit für elektrische Leitungswiderstände, ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Dr. Siemens von Robert Sabine¹).

(Aus d. Phil. Mag. f. März 1863.)

Die Resultate, zu welchen das von der »British Association« eingesetzte Comité zur Berichterstattung über elektrischen Leitungswiderstand gelangt ist, haben Dr. Siemens veranlaßt diesen Gegenstand wieder aufzunehmen. Er hat in Folge dessen die Quecksilber-Einheit zum dritten Male bestimmt.

Bei der ursprünglichen Bestimmung, die Dr. Siemens in seinem Aufsatz »Vorschlag eines reproducirbaren Widerstandsmaasses²)« beschrieben hat, veranlaßte die Vergleichung von 6 Röhren von sehr verschiedenen Widerständen mit einer Jacobi'schen Einheit eine Anwendung der Messbrücke außerhalb der Gränzen, in denen sie genau ist. Hiedurch erschienen die beobachteten Widerstände

1) Auf diesen Aufsatz wurde bereits im vorigen Heft (S. 335), wo er leider nicht mehr Platz fand, von Hrn. Dr. Siemens verwiesen. P.

2) Pogg. Ann. Bd. CX, S. 1.

der Röhren No. 1, 4, 5, 6 größer oder kleiner als ihre berechneten Werthe, je nachdem a kleiner oder größer war als b^1); wo diefs nicht der Fall war, waren die Unterschiede unerheblich. Zur Zeit der ersten Reproduction²⁾ waren nur noch 3 von den 6 Röhren der ersten Bestimmung vorhanden. Diese und zwei neue (No. 7 und 8) wurden genau gemessen, und es fand sich, dafs die Gewichte ihrer Quecksilber-Inhalte auf 0° reducirt mit denen der ersten Bestimmung innerhalb 0,05 Proc. übereinstimmten. Die Widerstände dieser Röhren wurden damals verglichen mit Spiralen von Glasröhren die auch mit Quecksilber gefüllt waren. Sie stimmten auch überein innerhalb der Grenzen, welche die Fehler der Beobachtung und der Messapparate zuliefen.

Die Einheit dieser Reproduction hat Anwendung gefunden bei vielen Physikern, besonders auch bei telegraphischen Messungen in England wie auf dem Continente. Für die gegenwärtige zweite Reproduction wurden 10 Röhren benutzt, vier von den frühern und sechs neue.

Die neuen Röhren wurden nach einer rohen Calibrirung ausgewählt und zur Länge von 1 Meter oder weniger abgeschnitten. Sie wurden dann mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt, mit destillirtem Wasser ausgespült, mit durchgepumpter trockener Luft getrocknet und endlich dadurch ausgewischt, dafs ein kleines zwischen zwei überspannten Drähten eingedrehtes Bäschchen Baumwolle hindurchgezogen wurde. Hiernach wurden die Röhren folgendermafsen

1) a und b waren die Ablesungen des Brückendrahtes. Diefs wird genügende Antwort seyn auf Dr. A. Matthiessen's Kritik (Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 312), worin er Dr. Siemens's Angaben über die fraglichen Differenzen als einen Beweis wiederholt, dafs die Methode eines reproducirten Widerstands mittelst Quecksilber nicht zuverlässiger ist als die mittelst seiner Gold-Silberlegirung, während sie doch factisch nur beweisen, dafs die beobachteten Widerstände nicht so genau sind wie die berechneten, d. h. dafs das Maafs genauer war, als die Instrumente, bei welchen es angewandt wurde.

2) Die bezügliche Reproduction fand statt im Sommer 1861 (Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 94).

calibriert. Ein Tropfen Quecksilber nicht länger als 40^{mm} wurde in ein Ende gesogen, die Röhre auf einen Metermaassstab gelegt und die Längen des Quecksilberfadens gemessen mit Hülfe einer kleinen feinen Scale und eines Mikroskops, von einem Ende zum andern in Intervallen von 20^{mm}.

Die Ablesungen sind zusammengestellt in nachfolgender Tabelle.

Tabelle I.

Punkt der Röhre	3.	5.	7.	8.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
10	14,1	20,0	7,8		15,0	14,4	12,0	11,2	17,0	16,1
30	14,1	19,9	7,8	34,8	14,95	14,45	11,9	11,3	17,0	16,1
50	14,1	20,1	7,85	34,9	14,9	14,45	12,0	11,4	17,0	16,1
70	14,1	20,2	7,9	35,0	14,8	14,5	12,0	11,5	17,1	16,1
90	14,1	20,2	7,9	35,1	14,7	14,6	12,0	11,4	17,1	16,1
110	14,2	20,2	7,85	35,3	14,6	14,6	12,0	11,3	17,1	16,1
130	14,4	20,1	7,8	35,6	14,5	14,6	12,0	11,3	17,1	16,1
150	14,5	20,2	7,7	36,0	14,5	14,6	11,9	11,35	17,1	16,1
170	14,5	20,3	7,7	36,0	14,4	14,6	11,9	11,4	17,1	16,05
190	14,6	20,3	7,8	35,9	14,3	14,6	11,8	11,4	17,1	16,0
210	14,7	20,2	7,8	35,75	14,2	14,6	11,75	11,4	17,15	16,0
230	15,0	20,3	7,7	35,7	14,1	14,6	11,65	11,4	17,2	16,0
250	15,0	20,6	7,65	35,6	14,1	14,6	11,5	11,4	17,2	16,0
270	15,0	20,7	7,7	35,7	14,2	14,6	11,6	11,3	17,1	16,0
290	15,2	20,7	7,75	35,8	14,2	14,6	11,7	11,3	17,1	16,0
310	15,4	20,7	7,75	36,0	14,0	14,6	11,7	11,3	17,1	15,9
330	15,5	20,7	7,8	36,0	13,9	14,6	11,8	11,25	17,05	15,8
350	15,5	20,7	7,8	36,1	13,8	14,6	11,8	11,2	17,0	15,7
370	15,5	20,7	7,8	36,0	13,8	14,6	11,9	11,2	17,0	15,7
390	15,5	20,7	7,9	35,8	13,8	14,6	11,9	11,2	17,0	15,7
410	15,5	20,8	7,9	35,6	13,9	14,6	12,0	11,3	17,0	15,6
430	15,6	21,0	7,95	35,4	13,9	14,6	12,0	11,3	17,1	15,5
450	15,6	21,2	7,95	35,0	13,8	14,6	12,0	11,4	17,2	15,45
470	15,7	21,2	7,95	35,0	13,7	14,6	12,0	11,5	17,2	15,4
490	15,7	21,1	7,95	35,2	13,7	14,6	12,0	11,55	17,2	15,4
510	15,7	21,0	7,95	35,3	13,9	14,6	12,05	11,6	17,1	15,2
530	15,8	21,0	7,9	35,5	14,0	14,6	12,05	11,6	17,1	15,3
550	15,8	21,0	7,9	35,6	14,0	14,6	12,0	11,6	17,1	15,4
570	15,8	21,0	7,8	35,7	13,9	14,6	12,0	11,6	17,1	15,5
590	15,8	20,9	7,8	35,8	13,9	14,6	12,0	11,5	17,1	15,5
610	15,8	20,8	7,8	35,9	13,8	14,5	12,0	11,5	17,1	15,6
630	15,8	21,0	7,75	35,9	13,7	14,6	12,0	11,4	17,1	15,6
650	15,8	21,0	7,7	36,0	13,7	14,6	12,0	11,3	17,1	15,5
670	15,9	21,3	7,65	36,05	13,6	14,6	12,0	11,3	17,1	15,5
690	15,9	21,4	7,6	36,1	13,6	14,6	12,0	11,3	17,0	15,5

Punkt der Röhre	3.	5.	7.	8.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
710	16,0	21,2	7,6	36,15	13,7	14,6	12,0	11,4	17,0	15,5
730	16,0	21,1	7,6	36,15	13,7	14,6	11,95	11,3	17,0	15,3
750	16,0	20,9	7,55	36,05	13,8	14,5	11,9	11,3	17,0	15,2
770	16,0	20,8	7,5	36,0	13,9	14,45	12,0	11,2	17,0	15,1
790	16,0	20,8	7,5	36,0	14,0	14,4	12,0	11,2	17,0	15,1
810	16,1	20,8	7,5	36,0	14,1	14,4	11,8	11,2	17,0	15,0
830	16,4	20,7	7,5	35,9	14,1	14,2	11,7	11,2	17,0	15,0
850	16,7	20,7	7,5	35,8	14,1	14,2	11,6	11,1	17,0	15,0
870	16,8	20,7	7,5	35,8	14,0	14,2	11,55	11,1	17,0	15,1
890	16,8	20,7	7,5	36,0	14,0	14,2	11,5	11,1	17,0	15,1
910	16,8	20,7	7,5	36,2	14,1	14,2	11,65	11,1		
930	16,8	20,5	7,6	36,6	14,2	14,2	11,75	11,2		
950	16,9	20,5	7,6	37,0	14,3	14,25	11,9	11,2		
970	16,9	20,5	7,7	37,3	14,5	14,3	11,9	11,2		
990	16,9	20,5	7,8	.	14,4	14,25	12,0	11,2		

Andere Längen ¹⁾ wurden in derselben Weise abgelesen an den Stellen des größten und des kleinsten Querschnittes, wie die vorstehende Tabelle zeigt, und die von der Conicität herrührenden Correctionscoefficienten C wurden aus Mitteln der Werthe von a berechnet, die durch verschiedene Ablesung gefunden waren. Die angewandte Formel ist dieselbe, die Dr. Siemens entwickelt und zur Berechnung der Correctionscoefficienten bei der ersten Bestimmung angewandt hat, nämlich

$$C = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{a} + \sqrt{\frac{1}{a}} \right\}$$

$$a = \frac{R^2}{r^2} = \frac{\text{Max. } L}{\text{Min. } L}$$

- 1) Bei der ursprünglichen Bestimmung waren die Werthe von C etwas zu klein berechnet, in Folge der Anwendung eines zu langen Quecksilberfadens (Pogg. Ann. Bd. CX, S. 8 Tabelle I), wodurch nothwendig die kleineren Ungleichheiten verdeckt werden. Die Differenzen sind jedoch unbedeutend, wie eine Vergleichung der Zahlen zeigen wird.

C nach der

Röhre	ersten Bestimmung	jetzigen Reproduction
3	1,002820	1,002775
5	1,000299	1,000393

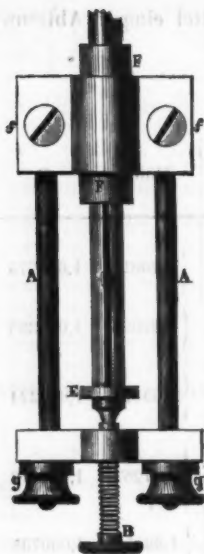
Die folgende Tabelle giebt die Mittel einiger Ablesungen mit jeder Länge.

Tabelle II.

Nummer des Rohrs	L.		a	Mittel	C
	Max.	Min.			
	mm	mm			
3	16,9	14,1	1,1986	1,20017	1,002775
	25,0	20,8	1,2019		
	30,6	25,5	1,2000		
5	20,0	18,8	1,0638	1,07073	1,000393
	21,4	19,9	1,0754		
	29,4	27,4	1,0730		
7	7,95	7,5	1,0600	1,05325	1,000224
	14,1	13,43	1,0499		
	22,92	21,82	1,0504		
8	30,35	28,83	1,0527	1,07282	1,000412
	9,65	9,0	1,0722		
	11,6	10,8	1,0741		
10	14,65	13,65	1,0732	1,09850	1,000735
	37,3	34,8	1,0718		
	15,0	13,6	1,1029		
11	19,9	18,2	1,0934	1,02823	1,000065
	28,9	26,3	1,0989		
	14,6	14,2	1,0282		
12	15,4	15,0	1,0267	1,04525	1,000163
	24,2	23,5	1,0298		
	12,05	11,5	1,0478		
13	8,55	8,2	1,0427	1,04077	1,000133
	11,6	11,1	1,0451		
	16,2	15,6	1,0385		
14	29,5	28,4	1,0387	1,0119	1,000012
	17,2	17,0	1,0118		
	21,9	21,6	1,0139		
15	25,2	24,95	1,0100	1,07347	1,000419
	16,1	15,0	1,0733		
	25,0	23,3	1,0730		
	29,0	27,0	1,0741		

Die Inhalte der Röhren wurden ermittelt durch Füllung mit Quecksilber, welches nachher gewogen wurde.

Bei der Füllung wurde Sorge getragen Luftblasen zu vermeiden. Ein eiserner Rahmen *A* wurde an einem Ende der Röhre *D* befestigt, wie umstehende Figur zeigt. *B* ist eine Schraube, welche eine runde Platte *E* von polirtem Eisen an einem Kugelscharnier trägt, *F* ein Stück Gummi-



schlauch, mittelst dessen das Rohr im Rahmen festgehalten ist; *f, g*, sind Schrauben, die den Rahmen zusammenhalten. Am andern Ende war ein rechtwinklich gebogenes Stück Glasrohr von 20^{mm} Durchmesser mittelst eines Gummipfropfens quecksilberdicht befestigt. Das Rohr wurde horizontal auf einen Tisch gelegt und sehr langsam gefüllt. Wenn keine Blasen in den Röhren zu sehen waren, wurde die Platte *E* durch Drehung der Schraube *B* fest gegen das Ende der Röhre gedrückt.

Das rechtwinklich gebogene Glasrohr wurde dann entfernt, jedoch ein kleiner Quecksilbertropfen aus dem Rohre herausragen gelassen; dann wurde das Ganze mit einem feinen Thermometer in die freie Luft gestellt

und durch Schirme vor der strahlenden Wärme geschützt. Die Temperatur wurde dann abgelesen, die herausragende Quecksilberkugel durch Aufdrücken einer Platte von matt geschliffenem Glase auf das Röhrenende entfernt.

Hierauf wurde das Quecksilber sehr langsam, so dafs keine Kügelchen zurückblieben, herausgelassen, in einem tarirten Porcellantiegel aufgefangen und gewogen.

In der folgenden Tabelle giebt Columnne 2 die Temperaturen, Columnne 3 die Gewichte des Quecksilbers (in Luft von mittlerer Temperatur) in Grammen, Columnne 4 dieselben, reducirt für die Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases auf den luftleeren Raum und 0° C., Columnne 6 die Längen, Columnne 7 den mittleren inneren Halbmesser.

Die Formel zur Reduction der Gewichte ist

$$P_0 = Pt [1 + (\gamma - g) t] 1,00009$$
 genau innerhalb der Gränzen der Messungen

γ ist der Coëfficient für kubische Ausdehnung des Quecksilbers für $1^{\circ} \text{C.} = 0,00018018$

g derselbe für Glas $0,00002586$.

Ich habe σ , das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0°C. , zu 13,557 angenommen.

Die Constante 1,0000908 reducirt die Gewichte auf den luftleeren Raum. Die Röhrenlängen wurden auf der messingenen Meterscale unserer Mefsbrücke gemessen.

Tabelle III.

No.	t	P_t	P_0	Mittel	l	γ
3	2,3	24,4391	24,4500	24,44855	1000	0,7576
	2,75	24,4363	24,4489			
	3,0	24,4346	24,4481			
	6,5	24,4206	24,4472			
5	-2,1	70,0200	70,0037	70,00766	1000	1,2821
	-1,5	70,0160	70,0062			
	3,2	69,9727	70,0136			
	3,4	69,9655	70,0086			
	18,6	69,7996	70,0062			
7	0,7	7,0698	7,0712	7,07160	1000	0,4075
	3,0	7,0680	7,0719			
	3,2	7,0679	7,0720			
	15,9	7,0533	7,0713			
8	-3,7	5,2156	5,2131	5,21345	1000	0,3499
	-3,5	5,2157	5,2134			
	-2,9	5,2148	5,2129			
	2,75	5,2117	5,2144			
10	-4,7	8,8069	8,8033	8,80343	1000	0,4546
	-4,2	8,8083	8,8034			
	-3,7	8,8078	8,8036			
11	-3,6	3,0960	3,0946	3,09470	1000	0,2696
	0,3	3,0943	3,0947			
	0,3	3,0943	3,0947			
	0,4	3,0943	3,0948			
12	-3,6	8,21165	8,2078	8,20720	1000	0,4390
	-3,15	8,2100	8,2067			
	3,45	8,2113	8,2077			
	20,5	8,1800	8,2066			
13	5,55	8,2757	8,2835	8,28396	999,8	0,4411
	6,1	8,2760	8,2845			
	6,6	8,2750	8,2842			
	6,9	8,2743	8,2839			
	7,1	8,2740	8,2838			

No.	t	P.	P ₀	Mittel	l	r
14	2,9	7,8848	7,8890	7,88900	mm	mm
	5,4	7,8816	7,8889			
	5,7	7,8815	7,8891			
	5,9	7,8811	7,8890			
15	6,5	7,4881	7,4963	7,4962	mm	mm
	6,6	7,4879	7,4962			
	7,1	7,4874	7,4962			
	7,3	7,4870	7,4961			

Durch Einsetzung der in den vorstehenden Tabellen gegebenen Werthe für die respectiven Röhren in die Formel

$$W = \frac{100 P^2 \sigma}{P_0} C$$

erhält man die respectiven Widerstände ¹⁾ bei 0° in Millimetern (d. h. dem Widerstand eines Cubikmillimeters Quecksilber bei 0° C.).

Tabelle IV.

No.	Millim.
3	556,051
5	193,726
7	1917,54
8	2601,46
10	1541,10
11	4381,00
12	1652,11
13	1636,10
14	1419,33
15	1524,88

- 1) Einen Begriff von der Genauigkeit dieser Methode der Reproduction wird man am besten erlangen durch directe Vergleichung der berechneten Werthe nach den beiden ersten und den jetzigen Bestimmungen.

Röhre	Ursprüngliche Bestimmung ¹⁾	Erste Reproduction ²⁾	Jetzige Reproduction ³⁾
3	555,87	555,99	556,05
5	193,56	193,73	193,73
7	193,56	1917,32	1917,54
8	193,56	2600,57	2601,46

1) Pogg. Ann. Bd. CX, S. 9. 2) a. a. O., Bd. CXIII, S. 95.

3) Obige Tabelle.

Factisch aber sind die Widerstände, mit denen die Röhren in die Messapparate eingehen, *größer*, als diese berechneten Werthe um die Ausbreitungswiderstände, aus den Enden des Rohres in die umgebende Quecksilbermasse.

Dieser Widerstand kann ohne merklichen Fehler als der Widerstand einer Halbkugelschale betrachtet werden, deren innerer Radius $= r$ dem innern Radius des Rohres, und deren äußerer Radius im Verhältniß mit r unendlich groß ist. Der Widerstand dy einer Schale von der Dicke dx und dem Radius x ist

$$dy = \frac{dx}{2x^2\pi},$$

woraus

$$y = \int_r^\infty \frac{dx}{2x^2\pi} = \frac{1}{2r\pi} = \frac{r}{2r^2\pi}.$$

Der Ausbreitungswiderstand an beiden Enden der Röhre ist also gleich dem einer Verlängerung derselben um die Länge ihres Radius ¹⁾.

Die wirklichen Widerstände der Röhren bei 0° werden also ausgedrückt durch

$$W_1 = W + 2y = W(1 + \frac{r}{l}).$$

Tabelle V.

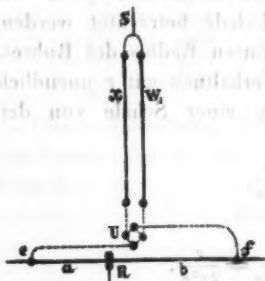
3	556,47
5	193,97
7	1918,32
8	2602,37
10	1541,80
11	5380,18
12	1652,84
13	1636,82
14	1420,04
15	1525,61

1) Der Werth des Widerstands ist etwas zu groß, weil vorausgesetzt ist, daß die Radien sich wie $r:\infty$ verhalten, und etwas zu klein, weil die Oberfläche als halbkugelförmig, anstatt als eben eingeführt ist.

Diese Correction war in beiden früheren Bestimmungen als unerheblich unterlassen worden.

Es erübrigt nun noch, die Röhren als Widerstände unter einander zu vergleichen, um zu sehen, wie weit die berechneten Werthe dann übereinstimmen würden.

Dies geschah, indem man nach einander zwei der Röhren als die beiden Zweige x und W_1 (s. nebenstehende Figur) einer Wheatstone'schen Messbrücke anwendete, deren andere Zweige, durch einen feinen vorsichtig gezogenen 1^m langen Platindraht gebildet wurden, der durch die Contactrolle R aus Platin in die beiden Theile a und b getheilt wurde.



Ein Daniell'sches Element mit Schlüssel befand sich zwischen S , der Verbindung der zwei Röhren und der Contact-Rolle, und ein Spiegelgalvanometer zwischen den Enden e und f des Platindrahtes. Die Längen von a und b wurden abgelesen mittelst eines Nonius, der mit dem Befestigungsstück der Contactrollen an einem Metermaassstab hinter dem Platindraht entlang geführt wurde¹⁾.

Bei diesen Messungen wurde große Sorgfalt darauf verwandt, daß die beiden Röhren, welche verglichen werden sollten, aus derselben Flasche mit Quecksilber gefüllt wurden und auch während der Messung bei gleicher Temperatur gehalten wurden. Hierzu war ein Zinktrog angefertigt, 2 Ellen lang und 2½ Zoll breit und tief, der mit einer dicken Lage von Sägespänen dazwischen fest in einen Holzkasten gesetzt war. Auf den Boden des Troges,

- 1) Eine ausführliche Beschreibung und Zeichnung dieses Instruments steht in Pogg. Ann. Bd. CX, S. 9. Der gewöhnliche Fehler in Folge des Uebergangswiderstands von den Drahtenden in die Klemmen ward durch Anwendung eines Drahts von fast 20^{mm} Durchmesser verringert. Der Nullpunkt des Nonius ward auf 500 gestellt, als bei $x = W_1$, keine Ablenkung durch Vertauschung der Widerstände bemerkt wurde. Der Draht war mit großer Vorsicht durch Stein gezogen und seine Conicität war ganz unerheblich.

von einem Ende bis etwa $\frac{3}{4}$ der Länge reichend, war eine Lage von etwa 6 Glasröhren gekittet, über ihren Enden war eine wasserdichte Scheidewand so angebracht, daß der Trog in zwei ungleiche Theile zerfiel, die nur durch den Boden von Glasröhren communicirten. Der Trog wurde $\frac{3}{4}$ voll Wasser gehalten und dies dadurch in stete Circulation gesetzt, daß man es mit einem Löffel aus einer Abtheilung in die andere schöpfte.

An die Enden der Widerstandsröhren wurden weite rechtwinklig gebogene Glasröhren gesetzt, welche auch zur Füllung bei der Inhaltsbestimmung benutzt wurden. Sie wurden sehr langsam mit Quecksilber gefüllt und dicht neben einander in den Wassertrog gelegt. Die Contacte zwischen den Röhren und dem Melsapparat wurden durch Kupferdrähte hergestellt. Das Ganze war durch Schirme aus schwarzer Masse gegen strahlende Wärme von den Lampen und Oefen des Zimmers geschützt. Die Temperatur des Wassers im Trog variirte während einer einzelnen Messung nicht mehr als 1° C., und während der ganzen Reihe zwischen 12° C. und 16° C.; es fiel weder unter, noch stieg über diese Gränzen. Während jeder Messung wurde das Wasser in der beschriebenen Weise circulirend erhalten, und Gleichheit der Temperatur des Platindrahtes wurde erzielt durch stetes Wehen mit einem Fächer am Draht entlang.

Durch diese Einrichtungen wurden einige wichtige Vortheile erlangt. Zum Beispiel wurden dadurch alle Reductionen für Temperaturen und die damit verknüpften Fehler vermieden, die Thermo-Ströme (unvermeidliche Folgen der Anwendung von Eis) waren ausgeschlossen und das Quecksilber brauchte nur das gewöhnliche gereinigte zu seyn. Wenn Gleichgewicht der Ströme im System herausgestellt war (d. h. wenn keine Wirkung des Batterieschlusses auf das Galvanometer ersichtlich war) so zeigte der Galvanometerspiegel bei Bewegung der Contactrollen um 0^{mm} eine Ablenkung von 5 Scalentheilen der gegenüberstehenden Scale.

Der Kupferdraht, aus dem alle Verbindungen hergestellt waren, hatte über 8^{mm} Durchmesser. Er war weich gemacht und seine Enden amalgamirt. Ein und dieselbe Länge wurde in den Kreis jedes Rohres eingeschaltet (wie die punktirten Linien der Figur zeigen.)

Das Verhältniß des Systems im Gleichgewicht war also

$$\frac{a}{b} = \frac{A + w}{W_1 + w},$$

worin W_1 den berechneten wirklichen Widerstand des Rohres bedeutet, mit dem a verglichen wird, und w den Widerstand der Verbindungsdrähte an jeder Seite = 0^{mm},37. Der Einfluß der Temperatur-Änderungen an der Verbindungsstelle kann ohne merklichen Fehler außer Acht gelassen werden.

Ein Quecksilber-Umschalter U zwischen den Röhren und dem Meßdrahte gestattete die Vertauschung der Röhren um die Werthe von a und b von beiden Enden abzulesen. Die Röhren wurden zwischen jeder Messung neu gefüllt. Folgende Tabelle giebt die Ablesung des Nonius am Metermaßstab bei Vergleichung der Röhren an der Spitze der Columnen mit denen der ersten Columne.

(Hier Tabelle VI.)

Die Widerstände berechnet nach der Formel

$$x = \frac{a}{b} (W_1 + w) - w$$

sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VII.

Röhren	7.	8.	10.	12.	13.	14.	15.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
7	.	2602,56	1541,66	1652,81	1636,60	1419,99	1525,39
8	1918,18	.	1541,67	1652,86	1636,88	1420,28	1524,93
10	1918,49	2602,60	.	1653,15	1637,15	1419,88	1525,87
12	1918,35	2602,33	1541,51	.	1637,04	1419,83	1525,54
13	1918,58	2602,27	1541,49	1652,62	.	1419,79	1524,87
14	1918,39	2601,94	1541,97	1653,09	1637,11	.	1525,70
15	1918,59	2603,52	1541,53	1652,92	1637,62	1419,96	.
Mittel	1918,43	2602,54	1541,64	1652,91	1637,07	1419,96	1525,38
berechnet	1918,32	2602,37	1541,80	1652,84	1636,82	1420,04	1525,61

s
n
7.
-
-
n
h-
o-
eu
us
er

,39
,93
,87
,54
,87
,70

5,38
5,61

Tabelle VI. — Ablesung des Brücke

Nummer des Rohres	7		8		10		
	a.	b.					
	424,1	575,8	8		10		
	424,4	575,75					
	424,4	575,7					
Mittel	424,4	575,75	a	b			
10	554,65	445,75	627,8	371,9	10		
	554,6	445,75	627,8	372,0			
	554,65	445,75	627,8	371,95			
Mittel	554,63	445,75	627,8	371,95	a	b	
12	537,05	462,8	611,55	388,4	482,5	517,35	
	537,05	462,7	611,55	388,5	482,55	517,40	
	537,1	462,75	611,55	388,45	482,55	517,35	
Mittel	537,07	462,75	611,55	388,45	482,53	517,37	a
13	539,4	460,2	613,85	386,15	484,8	514,75	502,3
	539,4	460,25	613,8	386,1	484,7	514,7	502,3
	539,4	460,15	613,85	386,15	484,75	514,7	502,3
Mittel	539,4	460,2	613,83	386,13	484,75	514,72	502,3
14	574,65	425,4	646,45	352,85	520,6	479,5	537,8
	574,65	425,4	646,45	352,85	520,65	479,5	537,85
	574,65	425,4	.	.	520,65	479,4	537,75
Mittel	574,65	425,4	646,45	352,85	520,63	479,47	537,8
15	556,8	442,8	630,4	369,45	502,55	497,35	520,1
	556,9	442,8	630,45	369,45	502,45	497,30	520,0
	556,9	442,9	.	.	502,55	497,35	519,8
Mittel	556,87	442,83	630,42	369,45	502,52	497,33	519,97

des Brückendrahtes.

5	12		13			
0						
5						
7						
5	a	b	13		14	
	502,3	497,5				
	502,3	497,5				
2	502,3	497,5	a	b		
	537,8	461,95	535,4	464,5	14	
	537,85	462,0	535,5	464,4		
	537,75	462,05	535,45	464,5		
7	537,8	462,0	535,45	464,47	a	b
5	520,1	479,9	517,65	482,35	482,0	517,9
0	520,0	479,9	517,70	482,3	482,1	517,9
5	519,8	480,0	517,7	482,2	482,1	518,0
3	519,97	479,93	517,68	482,28	482,07	517,93

nl I
verse
sten
achte
nete
einze
Beo
Fälle
liche

Röh

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

nd I

Die Verticalcolumnen enthalten die Widerstände der verschiedenen Röhren verglichen mit denen, die in der ersten Columnne stehen. Unten habe ich die Mittel der beobachteten Widerstände angefügt und darunter die berechneten Werthe gesetzt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen beobachteten Werthen sind nicht gröfser als den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann; in einigen Fällen vermehrt, in andern vermindert durch die eigenthümlichen Fehler des Meßapparates.

Wegen ihrer sehr verschiedenen Werthe wurden die Röhren 3, 5 und 11 gesondert verglichen.

Die Resultate sind folgende:

Tabelle VIII.

Röhren	a	b	W_2	Widerstand	
				beobachtet	berechnet
3	509,2	490,8			
	509,0	490,8			
	509,1	490,8			
Mittel	509,1	490,8	536,32	556,33	556,47
5	415,25	584,55			
	415,2	584,55			
	415,20	584,55			
Mittel	415,22	584,55	273,11	193,89	193,97
11	493,95	505,9			
	493,85	505,85			
	493,90	505,95			
Mittel	493,90	505,90	4487,45	4381,00	4382,18

Die Widerstände W_2 wurden durch Combination hergestellt. Für Röhre (3): Widerstände von 10, 12 und 13 nebeneinander, für Röhre (5): Widerstände von 3, 10, 12, und 13 nebeneinander, und für Röhre (11): Widerstände von 10, 14 und 15 hintereinander. Widerstände der beschriebenen Art sind jedoch unbequem wegen ihrer Länge und der Schwierigkeit, sie ohne besondern Apparat während

der Messung bei constanter Temperatur zu erhalten. In dessen beseitigt Dr. Siemens Methode, sie in Form von Glasspiralen zu copiren, alle Schwierigkeiten der Art, insbesondere da dieselben ersichtlich sehr genau copirt werden können. Die einzige für rathsam erachtete Abweichung war die, daß die Spiralen doppelt gewickelt wurden, um Inductionsströme zu vermeiden, und daß die Näpfe an den Enden gesondert gemacht und mit dicken Gummiringen aufgesetzt wurden, anstatt sie, wie früher geschehen, anzuschmelzen. Die Spiralen sind leichter gemacht und brechen nicht so leicht. Es wurden Copien der Normalen gemacht annähernd von 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 usw. hinauf bis zu 10^m Widerstand durch directe Vergleichung mit Combinationen der Normalröhren, und über 10 bis 15^m hinauf wurden zwei oder drei Spiralen von nahe gleichen Widerständen erst unter sich verglichen, dann ihr Widerstand parallel geschaltet mit einer Combination der Normalwiderstände von etwa gleichem Werth. Durch Abschleifen der Enden können natürlich genaue Vielfache der Einheit hergestellt werden. Der weitere Proceß der Copirung dieser Spiralen in Metalldrähten für Widerstandsscalen bedarf keiner Erläuterung.

Nach dieser Methode kann jeder Elektriker ohne große Kosten und mit wenig Mühe sich selbst ein Normalmaafs herstellen. Es ist selbstverständlich unnöthig die Werthe von 10 Röhren zu bestimmen, wie bei dieser Reproduction geschehen, da der einzige Zweck so vieler Röhren war, die größte Abweichung bei Vergleichung der Röhren als Widerstände festzustellen. Es ist gezeigt, daß dieß Maximum innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegt. Die Quecksilber-Einheit ist demnach in Dr. Siemens Laboratorium 21 mal hergestellt worden, 6 mal bei der ersten Bestimmung, 5 mal bei der zweiten und 10 mal in der vorliegend beschriebenen. Und abgesehen von der unglückseligen falschen Darstellung des Maafses durch eigenthümliche Fehler des Meßapparats, die bei Vergleichung der ersten Röhren sich herausstellten, ist die Uebereinstimmung

zwischen ihnen allen grösser als zwischen irgend zwei einzelnen elektrischen Messungen mit verschiedenen Messapparaten garantirt werden kann.

Aus obigen Resultaten erhellt, dafs durch die von Dr. Siemens vorgeschlagene Methode directer Herstellung eine viel grössere Genauigkeit erzielt worden ist als durch irgend andere Methoden der Bestimmung oder Copirung.

Die Copien einer willkürlich gewählten Widerstandseinheit, die mit den zufälligen Copirungsfehlern behaftet sind, müssen weniger genau seyn als die nach Dr. Siemens Definition direct berechneten Widerstände. Hierzu kommt, dafs wir keine Sicherheit haben, dafs Drahtwiderstände ihren Widerstand im Laufe der Zeit nicht ändern.

Ich glaube, dafs die englischen Physiker im Allgemeinen geneigt sind, die absolute Einheit des schönen Weber'schen Systems als allgemeine Widerstandseinheit einzuführen. Die Vortheile dieser Einheit beschränken sich jedoch auf die Erleichterung der Auflösung etlicher rein wissenschaftlichen Probleme und können vollkommen erreicht werden, ohne wesentliche Vergrößerung der Schwierigkeiten durch eine einzige sorgfältige Bestimmung der Quecksilber-Einheit in absolutem Maafs. Auch würde ihre Annahme bei den Physikern nur in sofern von Nutzen seyn, als diefs das Mittel wäre zur Einführung eines allgemeinen Maafses. Aber leider ist die Herstellung der absoluten Einheit mit einem Aufwand von Geld und Zeit verknüpft, welchen wenige Physiker ihr widmen können. Ferner ist ihre Bestimmung abhängig von der Messung einiger Kräfte, deren jede mit verhältnissmäfsig grossen Fehlerquellen behaftet ist. In Rücksicht auf alle nebensächlichen Messungen ist in der That der mögliche Fehler grösser als der der einfachen Vergleichung von zwei nahezu gleichen Widerständen. Demnach ist die Widerstandsbestimmung im absoluten Maafs nicht geeignet zur Herstellung von Normalwiderständen. Die Differenzen zwischen den Werthen der Quecksilber-Einheit in absolutem Maafs nach Bestimmungen von Weber und von Thomson bestätigen diese

Ansicht vollkommen, denn wir können den Grund der Verschiedenheit in den Resultaten zweier so berühmten Physiker nur im System und keinen Augenblick in der Ausführung suchen.

Aber selbst vorausgesetzt, daß die absolute Einheit mit Sicherheit bis auf 0,1 Proc. genau dargestellt werden könnte und daß die Elektriker die Schwierigkeit der Ziffermenge, welche die Millimeter-Secunden-Einheit erfordert, dadurch überwinden, daß diese mit 10^{10} multiplicirt als Grundmaas angenommen wird, wodurch sie etwa auf den Werth einer Quecksilber-Einheit kommen würde¹⁾, muß man doch auf ein willkürliches System als leichtes Mittel der Wiederherstellung zurückgreifen. Eine zweite Definition der 10^{10} absoluten Einheit als Widerstand eines Quecksilberprismas 1^m lang mit 1,0257^{mm} Querschnitt bei 0° würde sich unvermeidlich früher oder später allgemein einschleichen.

Die Nothwendigkeit, Quecksilber als Einheit der Leitungsfähigkeit anzunehmen, da seine Molecularbeschaffenheit bei gewöhnlicher Temperatur es allein hierzu geeignet macht, ist ein Argument für seine Annahme auch als Widerstands-Einheit. Es ist in der Praxis wirklich fast eine Nothwendigkeit, die allgemeine Widerstands-Einheit zu definiren als den Widerstand eines Körpers von demselben Material, das zur Einheit der Leitungsfähigkeit gewählt ist; hierdurch wird die Rechnung erleichtert und eine vollständige Kenntniss des Maasses gesichert.

Immerhin kann eine absolute Einheit elektromotorischer Kraft angenommen werden, auch wenn ein definirter Quecksilberkörper Widerstands-Einheit bleibt; doch muß zugegeben werden, daß dann das Maassystem an Gleichmäßigkeit und Zweckmäßigkeit verlieren würde; auch ist die

1) Bei Rechnungen mit Isolationswiderständen ist eine noch größere Einheit nöthig, z. B. $10^{16} \frac{\text{Millimeter}}{\text{Secunde}}$ oder ein Kilokilometer (Quecksilber-Einheit).

Die Quecksilber-Einheit bei 0° C. ist nach Webers letzter Bestimmung (Zur Galvanometrie, Göttingen 1862, S. 58) ungefähr gleich 10,257,000,000 absoluten Einheiten.

Best
Kraf
also
lute
Dr.
struc
risc
und
sulta

IX.

(Aus
Hrn.

In
von
Arbe
eing
eines
Körp
zu b
ordn
finde
unen
Weis
deru
die a
risc
gend

1) D

Bestimmung der absoluten Einheit für elektromotorische Kraft mit erheblichen Fehlerquellen behaftet, es stehen ihr also dieselben Bedenken entgegen, welche gegen die absolute Widerstands-Einheit geltend gemacht werden können. Dr. Siemens hat neuerlich seine Aufmerksamkeit auf Construction einer reproducirbaren Einheit der elektromotorischen Kraft gerichtet, die einer genauen Definition fähig und zugleich bequem ist, und wird binnen Kurzem die Resultate seiner Untersuchungen veröffentlichen.

**IX. Ueber die Bestimmung der Disgregation eines Körpers und die wahre Wärmecapacität;
von R. Clausius.**

(Aus d. *Archives d. sciences phys. et nat.*, Octob. 1865 mitgetheilt vom Hrn. Verf. Gelesen in d. schweizerischen naturforsch. Gesellschaft zu Genf d. 22. Aug. 1865.)

In meiner Abhandlung »über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit«¹⁾ habe ich eine neue Gröfse in die Wärmelehre eingeführt, welche sich auf die Anordnung der Theilchen eines Körpers bezieht, und welche ich die *Disgregation* des Körpers genannt habe. Sie dient dazu die Gesamtarbeit zu bestimmen, welche die Wärme thun kann, wenn Anordnungsänderungen bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Nehmen wir an, dafs der Zustand des Körpers eine unendlich kleine Aenderung erleide, welche in umkehrbarer Weise vor sich gehe, und nennen die während dieser Aenderung gethane Gesamtarbeit dL ; bezeichnen wir ferner die absolute Temperatur des Körpers mit T und das calorische Aequivalent der Arbeit mit A , dann haben wir folgende in der genannten Abhandlung aufgestellte Gleichung:

$$(1) \quad dL = \frac{T}{A} dZ,$$

1) Diese Ann. Bd. CXVI, S. 73 und Abhandlungensammlung Th. I, S. 242.

worin Z eine Gröfse darstellt, welche durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers vollständig bestimmt ist, ohne dafs man den Weg, auf welchem der Körper in diesen Zustand gekommen ist, zu kennen braucht. Wenn der Zustand des Körpers durch zwei veränderliche Gröfsen bestimmt wird, so ist Z eine Function dieser Veränderlichen. Diese Gröfse Z ist es, welche ich die *Disgregation* des Körpers genannt habe.

Die Gesamtarbeit L , deren Element sich in der Gleichung (1) befindet, besteht aus der inneren und äufseren Arbeit, welche mit J und W bezeichnet werden mögen. Die innere Arbeit J ist eine Gröfse, welche sich, ebenso wie die Disgregation, als eine Function derjenigen Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen, ausdrücken läfst. Die äufseren Arbeit W dagegen hängt nicht blos von dem augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers ab, sondern auch von dem Wege, auf welchem der Körper in diesen Zustand gelangt ist.

Nehmen wir an, die Temperatur T und das Volumen v seyen die beiden Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen, dann können wir schreiben:

$$dZ = \frac{dZ}{dT} dT + \frac{dZ}{dv} dv$$

$$dJ = \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dJ}{dv} dv.$$

Was die äufseren Arbeit dW anbetrifft, so hat man in dem Falle, wo die einzige äufseren Kraft, welche bei der Zustandsänderung überwunden werden mufs, ein auf die Oberfläche des Körpers ausgeübter Druck p ist, die folgende Gleichung:

$$dW = p dv.$$

Führt man diese Werthe von dZ , dJ und dW in die Gleichung (1) ein, nachdem man in derselben $dJ + dW$ an die Stelle von dL gesetzt hat, so erhält man:

$$\frac{dJ}{dT} dT + \left(\frac{dJ}{dv} + p \right) dv = \frac{T}{A} \left(\frac{dZ}{dT} dT + \frac{dZ}{dv} dv \right),$$

woraus folgt:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{T}{A} \cdot \frac{dZ}{dT} = \frac{dJ}{dT} \\ \frac{T}{A} \cdot \frac{dZ}{dv} = \frac{dJ}{dv} + p. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich ein sehr einfacher Ausdruck für den Differentialcoefficienten $\frac{dZ}{dv}$ gewinnen. Zu dem Zwecke differenzieren wir die erste Gleichung nach v und die zweite nach T , wodurch kommt:

$$\begin{aligned} \frac{T}{A} \cdot \frac{d^2 Z}{dT dv} &= \frac{d^2 J}{dT dv} \\ \frac{1}{A} \cdot \frac{dZ}{dv} + \frac{T}{A} \cdot \frac{d^2 Z}{dT dv} &= \frac{d^2 J}{dT dv} + \frac{dp}{dT}. \end{aligned}$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen von der zweiten abziehen und den Rest mit A multipliciren, erhalten wir den gesuchten Ausdruck, nämlich:

$$(3) \quad \frac{dZ}{dv} = A \frac{dp}{dT}.$$

Wenn man diesen Ausdruck mit dem Ausdrucke von $\frac{dZ}{dT}$, welcher aus der ersten der Gleichungen (2) hervorgeht, vereinigt, so kann man folgende vollständige Differentialgleichung bilden:

$$(4) \quad dZ = \frac{A}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} dT + A \frac{dp}{dT} dv.$$

Um diese Gleichung zu integrieren, wollen wir als Ausgangspunkt einen Zustand wählen, in welchem die Temperatur und das Volumen die Werthe T_0 und v_0 haben, und wollen den entsprechenden Werth von Z mit Z_0 bezeichnen. Denken wir uns nun, dass zuerst die Temperatur sich von T_0 bis zu einem beliebigen Werthe T ändert, während das Volumen unveränderlich v_0 bleibt, und dass darauf, bei der Temperatur T , das Volumen sich von v_0 bis v ändert, und verfolgen wir bei der Integration diesen Weg von Veränderungen, so erhalten wir:

$$(5) \quad Z = Z_0 + A \int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right) dT + A \int_{v_0}^v \frac{dp}{dT} dv.$$

Ich habe in meiner Abhandlung die auf diese Weise bestimmte GröÙe Z mit einer GröÙe verglichen, welche Rankine mit F bezeichnet und durch folgende Gleichung definiert hat:

$$(6) \quad F = \int \frac{dp}{dT} dv,$$

worin die Integration unter Voraussetzung einer constanten Temperatur von einem gegebenen Anfangsvolumen bis zu dem gerade stattfindenden Volumen zu nehmen ist. Ich habe gesagt, daÙ diese GröÙe F nicht identisch mit $\frac{1}{A} Z$ sey, sondern im Allgemeinen um eine Function von T von der letzteren GröÙe differire. Man sieht leicht, daÙ die Function von T , um die es sich handelt, das Integral

$$\int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right) dT$$

$v = v_0$

ist, welches sich in dem aus der Gleichung (5) hervorgehenden Ausdrücke von $\frac{1}{A} Z$ befindet, und in dem Ausdrücke von F nicht vorkommt. Ich habe hinzugefügt, daÙ in dem Falle, wo man hat $\frac{dJ}{dT} = 0$, was bei den vollkommenen Gasen stattfindet, die beiden GröÙsen als gleich betrachtet werden können.

In einer Auseinandersetzung der mechanischen Wärmetheorie von Paul de Saint-Robert, welche vor Kurzem erschienen ist¹⁾, spricht dieser verdiente Schriftsteller die Ansicht aus, daÙ der von mir erwähnte Unterschied zwischen F und $\frac{1}{A} Z$ nicht vorhanden sey. Ich kann mich aber mit seiner Schlussweise nicht einverstanden erklären, und ich glaube, daÙ die Vereinfachungen, welche er durch diese Schlussweise in die Formeln eingeführt hat, nicht allgemein zulässig sind.

De Saint-Robert setzt voraus, daÙ der betrachtete

1) *Principes de thermodynamique, par Paul de Saint-Robert, Turin 1863.*

Körper, wenn der Raum, welcher ihm zur Ausdehnung frei gelassen ist, sehr groß wird, bei jeder Temperatur in den Zustand eines vollkommenen Gases übergeht, d. h. in einen Zustand, wo keine innere Arbeit mehr vorkommt, und man daher setzen kann: $\frac{dJ}{dT} = 0$. Gesteht man dieses als richtig zu, so hat man für den Fall, wo das in der Gleichung (5) vorkommende Anfangsvolumen v_0 als sehr groß angenommen wird, auch zu setzen:

$$(7) \int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dJ}{dT} \right) dT = 0 \quad v = v_0$$

und dadurch reducirt sich die Gleichung (5) auf:

$$(8) \quad Z = Z_0 + A \int_{v_0}^v \frac{dp}{dT} dv.$$

Auf diese Weise gelangt man also zu dem Resultate, daß die Größe $\frac{1}{A} Z$ mit der durch die Gleichung (6) definirten Größe F übereinstimme. Aber man sieht leicht, daß die Richtigkeit dieses Schlusses von der Richtigkeit der von de Saint-Robert gemachten Voraussetzung abhängt. Auf diese müssen wir also vorzugsweise unsere Aufmerksamkeit richten.

De Saint-Robert sagt am Ende seiner Betrachtungen, (S. 91 seines Buches), er habe vorausgesetzt, daß alle Körper der Natur mit Hülfe der Wärme in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehen können, und fügt hinzu: »Obwohl es Körper giebt, die unseren Mitteln widerstehen, so sind wir doch durch alle bekannten Erfahrungen berechtigt, anzunehmen, daß alle Körper sich in dem Maasse wie ihre Temperatur steigt, dem Zustande eines vollkommenen Gases nähern; und dieses genügt für unsere Schlüsse.«

Diese Stelle steht aber mit den von ihm ausgeführten Rechnungen nicht in Uebereinstimmung. Damit die Gleichung (7), mittelst deren die Gleichung (5) auf die Gleichung (8) zurückgeführt ist, allgemein richtig sey, ist es

nöthig, daß man nicht nur bei sehr hohen Temperaturen, sondern bei allen betrachteten Temperaturen setzen könne;

$$\frac{dJ}{dT} = 0.$$

Man muß also, um die Formeln von de Saint-Robert anzunehmen, voraussetzen, daß jeder Körper *bei jeder Temperatur* in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehe, sobald nur der Raum, welcher ihm zur Ausdehnung gegeben ist, hinlänglich groß werde.

Dieses scheint mir für viele Körper ungenau zu seyn, z. B. von einem Stück Eisen oder Quarz oder einem anderen ähnlichen Körper wird man nicht sagen können, daß es bei niederen Temperaturen genüge, das Volumen, in welchem der Körper sich frei ausdehnen kann, zu vergrößern, um zu bewirken, daß er in den Zustand eines vollkommenen Gases übergehe.

Selbst solche Körper, wie Wasser, Kohlensäure und andere zusammengesetzte Flüssigkeiten und Gase bieten in dieser Beziehung mehr Schwierigkeit dar, als man vielleicht auf den ersten Blick glauben möchte. Man weiß, besonders durch die schönen Versuche von Hrn. Sainte-Claire Deville, daß diese Körper durch die Wirkung der Wärme dissociirt werden können. Diese Dissociation ist unzweifelhaft mit innerer Arbeit verbunden. Wenn man daher nicht voraussetzen will, daß bei sehr großem Volumen sich die Dissociation bei jeder Temperatur vollständig vollziehe, so darf man auch die Gleichung

$$\frac{dJ}{dT} = 0$$

nicht bei jeder Temperatur als richtig annehmen.

Man sieht hieraus, daß im Allgemeinen der aus der Gleichung (5) entnommene Ausdruck von $\frac{1}{A} Z$ nicht mit dem durch die Gleichung (6) gegebenen Ausdrucke von F übereinstimmt, sondern daß diese beiden Größen nur in speciellen Fällen gleich sind, ganz so, wie ich es von Anfang an gesagt habe.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, noch einige Worte über einen anderen Gegenstand zu sagen.

Es besteht eine wesentliche Differenz zwischen meinen Ansichten und denen von Rankine über die wahre Wärmecapacität der Körper. Rankine glaubt, daß die wahre Wärmecapacität eines und desselben Körpers verschiedene Werthe haben könne, wenn er sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinde, während ich aus gewissen von mir auseinandergesetzten Gründen glaube schliessen zu müssen, daß die wahre Wärmecapacität eines Körpers in allen seinen Aggregatzuständen dieselbe ist.

Es wird nun von de Saint-Robert dieselbe Annahme gemacht, daß die wahre Wärmecapacität eines Körpers in allen seinen Zuständen gleich, und daher die Quantität der in dem Körper enthaltenen Wärme seiner absoluten Temperatur proportional sey. Anstatt aber die Gründe, welche mich zu diesem Schlusse geführt haben, zu erwähnen, sagt er einfach (S. 83): »Da die Temperatur t die äußere Kundgebung (*la manifestation extérieure*) der Wärme H ist, welche sich in ihrer ursprünglichen Form als Wärme in einem Körper befindet, so folgt, daß alle Male, wo ein Körper dieselbe Temperatur hat, er auch dieselbe Menge innerer Wärme haben muß«.

Ich kann nicht glauben, daß man diesen Grund als genügend betrachten wird. Es scheint mir nicht ohne Weiteres klar zu seyn, daß die äußere Kundgebung der Wärme in den verschiedenen Aggregatzuständen dieselbe seyn müsse. Wenn der Schlufs, um den es sich handelt, sich in so einfacher Weise ziehen liefse, so würde sicherlich ein so geistreicher Forscher, wie Rankine, nicht die entgegengesetzte Ansicht haben.

X. *Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. Dr. Paalzow »Ueber die Wärme des elektrischen Funkens«¹⁾; von W. Feddersen.*

Für die Beobachtung des Hrn. Paalzow, daß der Entladungsfunklen einer Leydener Batterie bei verschiedenen Widerständen des Schließungsbogens zweimal ein Maximum der Erwärmung beobachten läßt, einmal nämlich bei dem kleinstmöglichen Widerstande und zum zweiten Male bei einem bestimmten aber sehr bedeutenden Widerstande, möchte ich mir erlauben, eine, wie mir scheint, einfachere und natürlichere Erklärungsweise zu geben. Ich brauche nur an die Vorgänge zu erinnern, welche bei der elektrischen Flaschenentladung im Schließungsbogen Platz greifen²⁾, und man wird, wie ich glaube, die von Hrn. Paalzow in der Erwärmung des Funkenraumes beobachtete Anomalie nicht auffallend finden.

Bei einem Schließungsbogen von möglichst geringem Widerstande *oscillirt* die Ladung der Flasche zwischen den beiden Belegungen im Schließungsbogen, abwechselnd (und zwar in aequidistanten Zeitabschnitten) entgegengesetzte Ströme hervorbringend. Die während einer Oscillation in Bewegung begriffenen Elektrizität nimmt dabei von Oscillation zu Oscillation an Quantität ab, bis sie unter die Gränze der Wahrnehmbarkeit gesunken ist und damit die Entladung ihr Ende erreicht hat. Läßt man den Widerstand des Schließungsbogens unter sonst gleichen Umständen wachsen, so beschleunigt sich die Abnahme der bewegten Elektrizitätsmenge, d. h. die Zahl der wahrnehmbaren Oscillationen wird geringer, bis endlich bei dem (von mir so genannten) Gränzwiderstande mit dem Verschwinden auch der

1) Siehe S. 126 dieses Bandes.

2) Vergleiche besonders Thomson, *Phil. mag.* (4) T. V, p. 393, Feddersen, *Pogg. Ann.* Bd. 103, S. 69; Bd. 113, S. 437; Bd. 116, S. 132; Kirchhoff, *Pogg. Ann.* Bd. 121, S. 551.

zweiten Oscillation die *oscillatorische* Entladung einem *continuirlichen* Abfließen der Ladung Platz gemacht hat. Bei weiterer Zunahme des Widerstandes dehnt sich das Abfließen der Ladung über einen stets gröfser werdenden Zeitraum aus, bis endlich die Stromintensität in dem Funkenkanal so gering wird, dafs sie nach dem ersten die Entladung einleitenden Partialfunken ¹⁾ die Leitungsfähigkeit in der modificirten Luft nicht mehr dauernd zu unterhalten vermag. Um eine Fortsetzung der Entladung zu ermöglichen, ist dann ein neuer Durchbruch in einem zweiten Partialfunken ²⁾ erforderlich u. s. f. Hiermit ist die *intermittirende* Entladung in Erscheinung getreten, wie ich sie diese Annalen Bd. 103, S. 72 u. f. näher beschrieben und auf Taf. I abgebildet habe.

Für die allmählich an Oscillationen ärmer werdende und nach ihrem Uebergang in ein *continuirliches* Abfließen an Dauer zunehmende Entladung findet nun Hr. Paalzow, wie zu erwarten war, dafs die Wärmeentwicklung in der Funkenstrecke mit wachsendem Widerstande abnimmt; sobald aber die *intermittirende* Entladung sich auszubilden anfängt, beginnt die Wärmeentwicklung wieder zu *steigen*. So wenigstens möchte ich die Versuche des Hrn. Paalzow ansehen.

Dafs in der That bei der ausgebildeten *intermittirenden* Entladung eine gröfsere Wärmeentwicklung im Funken stattfinden mufs, dürfte aus folgender Betrachtung hervorgehen. Man bedenke, dafs eine gröfsere mechanische Arbeit im Luftraume geleistet werden mufs, wenn dieselbe Elektrizitätsmenge in wiederholten Durchbrüchen die Luft immer von Neuem spaltet und in auf einander folgenden

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 103, Taf. I, Fig. 15 bis 21, sowie Bd. 116, Taf. I, Fig. 14, 17, 19, 24 und 28.

2) Der Zeitabstand der Partialentladungen ist, wie ich a. a. O. nachgewiesen habe, ein ausserordentlich geringer, man wird daher begreifen, dafs der zuvor gebildete Kanal seine Wärme noch nicht vollständig verloren hat, so dafs ein zweiter Durchbruch in der vorigen Base auch bei geringerem Spannungsunterschied der beiden Pole zu Stande kommen kann.

kurz dauernden Strömen von großer Intensität sich ausgleicht, als wenn sie den seit Anfang der Entladung gleichmäßig leitenden Luftkanal ruhig und langsam durchströmt. Abgesehen von den geringen chemischen Actionen kann diese Arbeit schliesslich nur als Licht und Wärme zum Vorschein kommen. Die Partialentladungen lassen sich indess mit um so größerer Annäherung als blos örtliche Ausgleichungen zwischen der geladenen Seite und den schlecht abgeleiteten Metallmassen der anderen Seite betrachten, je größer der Widerstand der Ableitung ist. Wir dürfen daher mit Zunahme des Widerstandes auch eine Zunahme der Erwärmung erwarten, ganz wie es Hr. Paalzow gefunden hat. Wir können aber noch weitere Consequenzen ziehen. Weil die aufeinander folgenden Partialentladungen eine um so größere Intensität besitzen, je größer der Spannungsunterschied zwischen den beiden Polen werden muß, um einen neuen Durchbruch zu gestatten, so steht zu erwarten, daß, je größer sich der Rückstand zeigt (bei übrigens gleich bleibender Batterie und Ladung), desto größer die Erwärmung im Funkenstrom der intermittirenden Entladung nach Verhältniß der wirklich ausgeglichenen Elektricitätsmenge ausfällt. Ferner wird es denkbar seyn, daß Veränderungen im Schließungsbogen auch dann einigen Einfluß auf die Größe der Erwärmung zeigen, wenn dieselben, ohne den Gesamtwiderstand zu alteriren, die Art der Partialentladungen wesentlich ändern.

Die Gesamtarbeit, welche in dem Schließungsbogen der elektrischen Batterie zum Vorschein kommt, kann man bei vollständiger Entladung bekanntlich durch

$$A \frac{Q^2}{C}$$

ausdrücken, wo A eine nur von den Maafseinheiten abhängige Constante, Q die Elektricitätsmenge und C die Capacität der Batterie bedeutet. Diefes ist der Gränzwert, welchem bei dem kleinstmöglichen Widerstande die in dem Funken erzeugte Warmearbeit sich nähern würde, vorausgesetzt, daß der Strom keine wesentliche Inductionswir-

kungen oder Magnetisirungen zu verrichten hat und dafs die von W. Siemens entdeckte Erwärmung des condensirenden Isolators ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt werden könne. Dagegen bei bedeutendem und zunehmendem Widerstande nach Eintritt der *intermittirenden* Entladung wird sich (von dem Auftreten eines Rückstandes natürlich abgesehen) die in dem Funken erzeugte Wärmearbeit, wie eine einfache Rechnung ergibt, dem Gränzwerthe

$$\frac{1}{2} A \frac{Q^2}{C}$$

nähern, wobei nur vorausgesetzt werden mufs, dafs die Capacität der Metallmassen am abgeleiteten Pole sehr klein sey gegen die Capacität der Batterie, was bei Versuchen durchaus der Fall zu seyn pflegt.

Dafs die mit wachsendem Widerstande zunehmende Erwärmung nach obiger Erklärung in strenger Bedeutung des Wortes ebenso wenig ein eigentliches Maximum zeigen kann, als die Erwärmung bei dem kleinstmöglichen Widerstande, sondern sich asymptotisch einem Gränzwerthe nähern mufs, dürfte wohl kaum mit den Beobachtungen des Hrn. Paalzow in Widerspruch stehen, da er selbst am Schlusse seiner Abhandlung angiebt, dafs die zweite Abnahme der Erwärmung nach einigen vorläufigen Versuchen in dem vermehrten Rückstande der Batterie ihren alleinigen Grund zu haben scheine. Die Annahme dagegen, dafs die Leitungsfähigkeit der Luft auf beliebig kleine Werthe herabsinken könne, ohne dafs letztere überhaupt in dem gebräuchlichen Sinne des Wortes ein Leiter zu seyn aufhöre, dürfte weder mit den Beobachtungen am Davy'schen Bogen, wo bei abnehmender Stromstärke der Funkenstrom plötzlich abreifst, noch auch mit dem bekannten Auftreten eines grossen Rückstandes nach einer Batterieentladung durch einen bedeutenden Flüssigkeitswiderstand, im Einklange stehen.

**XI. Ueber eine neue Verbindung von Schwefel-
quecksilber mit Schwefelkalium;
von R. Schneider.**

Bekanntlich enthält die bei der Darstellung des Zinnober auf nassem Wege (nach Kirchhoff's Verfahren) vom Zinnober getrennte kalische Flüssigkeit viel Quecksilber aufgelöst und giebt, wenn sie in einer Retorte abgedampft wird, zunächst einen Krystallanschuß von unterschweflig-saurem Kali, zuletzt eine aus farblosen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse. Die Zusammensetzung dieser letzteren ist nach Brunner¹⁾ durch die Formel $\text{KS}, \text{HgS} + 5\text{HO}$ ausgedrückt.

Diese Formel verlangt:			Brunner fand:		
18,13	Proc.	Kalium	18,26	Proc.	Kalium
7,40	"	Schwefel	7,08	"	Schwefel
46,45	"	Quecksilber	54,28	"	Schwefel- quecksilber
7,40	"	Schwefel			
20,82	"	Wasser			
100,00					

Dieselbe Verbindung wird erhalten bei der Behandlung von schwarzem Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Auflösung von Schwefelkalium und Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme.

Dieses Sulfosalz ist ausgezeichnet durch einen sehr geringen Grad von Beständigkeit. Mit Wasser übergossen wird es sofort unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt; schon beim Liegen an der Luft schwärzt es sich oberflächlich in Folge der Feuchtigkeits-Anziehung; dabei verbreitet es einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Unter einer Kalilösung von nicht zu geringer Concentration kann es indeß lange Zeit aufbewahrt werden, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden.

1) Diese Annalen Bd. 15, S. 596.

Einem auf diese Weise in einem luftdicht verschlossenen Gefäße mehrere Jahre aufbewahrten Präparate fanden sich zahlreiche, hell olivengrüne, lebhaft perlmutterglänzende Krystallblättchen beigemengt, die sich besonders auf dem Boden des Gefäßes in nicht unbedeutender Menge angesammelt hatten. Da diese Krystalle sich als eine bis jetzt unbekannte Verbindung ankündigten, so wurde auf eine nähere Untersuchung derselben eingegangen.

Dieselben ließen sich von dem größten Theile des farblosen Sulfosalzes, mit dem sie vermenget waren, durch Schlämmen trennen; wurde nämlich die ganze Krystallmasse in der kalischen Flüssigkeit, unter der sie aufbewahrt wurde, durch vorsichtiges Schütteln suspendirt, so senkten sich die grünen Blättchen zuerst zu Boden und es konnte mit der Flüssigkeit ein großer Theil der farblosen Krystalle abgossen werden. Von dem kleinen Rest des farblosen Sulfosalzes, der auch nach wiederholtem Schlämmen den blättrigen Krystallen noch beigemengt war, ließen sich diese durch schwaches Erwärmen mit einem Theil der kalischen Flüssigkeit, die beim Schlämmen gedient hatte, trennen; die farblosen Krystalle lösten sich dabei auf, während die grünen Krystallblättchen ungelöst blieben. Diese letzteren wurden, nachdem die warme kalische Lösung davon abgossen war, schnell auf Fließpapier gebracht und so lange zwischen neuen Lagen Fließpapier stark abgepresst, bis dieses durchaus nicht mehr genäßt wurde.

Da diese Krystalle bei der Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber sofort zersetzt werden, so hat sich die Reinigung derselben für den Zweck der Analyse auf dieses einfache Abpressen zwischen Fließpapier beschränken müssen.

Behufs der Analyse wurde die Substanz im Kolben mit starkem Chlorwasser übergossen und die Wirkung dieses durch häufiges Umschwenken des Kolbens unterstützt. Nachdem die Flüssigkeit entfärbt war, wurde die Luft im Kolben durch Chlorgas verdrängt, der Kolben lose verschlossen und wieder abgewartet, bis das Chlor vollständig ab-

sorbirt war. So wurde mit dem Einleiten des Chlorgases fortgefahren, bis die Verbindung vollständig zersetzt und nur noch eine geringe Menge Schwefel von rein gelber Farbe ungelöst war. Dieser zurückbleibende Schwefel wurde abfiltrirt und aus dem vom überschüssigen Chlor befreiten Filtrate zunächst die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Aus der vom überschüssigen Baryt (durch SO_3) befreiten Flüssigkeit wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und endlich aus dem Filtrat das schwefelsaure Kali wie gewöhnlich abgetrennt.

Aus 1,120 Grm. Substanz wurden auf diese Weise erhalten 0,027 Grm. Schwefel in Substanz, 1,138 Grm. schwefelsaurer Baryt, 0,920 Grm. Schwefelquecksilber (nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um beigemengten Schwefel zu entfernen) und 0,326 Grm. schwefelsaures Kali.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $\text{KS}, 2\text{HgS}$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt

	Berechnet:	Gefunden:
K = 39,13	13,63 Proc.	13,07
2Hg = 200,00	69,65 "	70,80
3S = 48,00	16,72 "	16,30
<hr/> 287,13	<hr/> 100,00	<hr/> 100,17.

Dafs, die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen nicht gröfser ist, wird man mit Rücksicht auf die oben angedeuteten Schwierigkeiten, die sich der Reinigung des Salzes entgegenstellen, erklärlich finden. Uebrigens schliessen die erhaltenen Zahlen hinsichtlich der Zulässigkeit der angegebenen Formel jeden Zweifel aus.

Die Krystalle der neuen Verbindung stellen sich unter dem Mikroskop als dünne, mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blätter dar, die allem Anschein nach dem rhombischen System angehören, die aber gewöhnlich durch Abstumpfung zweier Seitenkanten als dünne sechseitige Tafeln erscheinen. Gegen Wasser verhalten sie sich dem

farblosen Sulfosalze von Brunner ganz ähnlich, wie dieses werden sie beim Uebergießen mit Wasser sofort zersetzt unter Auflösung von Schwefelkalium und Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, das die Gestalt und den Glanz der ursprünglichen Krystalle beibehält. Auch beim Uebergießen mit Salzsäure von mäßiger Concentration zersetzen sie sich sofort, indem schwarzes Schwefelquecksilber ausgeschieden und Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefelkalium) entwickelt wird. Ganz ebenso verhalten sie sich gegen Salpetersäure.

Bei der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit bleibt die Verbindung in der Kälte unverändert; beim Erwärmen mit Ammoniak schwärzt sie sich durch Ausscheidung von Schwefelquecksilber. Aehnlich wie Ammoniak wirkt Kalilösung: nur in der Wärme, nicht in der Kälte findet Zersetzung statt und deshalb kann die Verbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Kalilösung lange Zeit unverändert aufbewahrt werden.

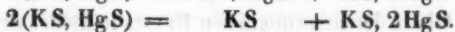
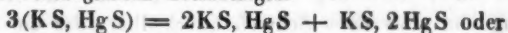
Durch Chlorgas wird das neue Sulfosalz unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorkalium und Quecksilberchlorid leicht und vollständig zersetzt. Uebergießt man dasselbe mit starkem Chlorwasser oder mit einem Gemisch aus chlorsaurem Kali und Salzsäure, so findet gleichfalls sofort Zersetzung statt, wobei der größte Theil des Schwefels ausgeschieden, ein kleinerer Theil zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung vorübergehend zu einer schmutzig braunen Masse; bei stärkerem Erhitzen sublimirt etwas Quecksilber, dann schwarzes Schwefelquecksilber und der Rückstand, der nun aus einem Polysulfuret des Kaliums zu bestehen scheint, nimmt beim Erkalten eine gelbbraune Farbe an.

Nach diesem Allen besitzt die Verbindung einen nur geringen Grad von Beständigkeit und ist zum Zerfallen in ihre näheren Bestandtheile außerordentlich geneigt.

Wie die Bildung derselben stattgefunden habe, darüber können vorläufig nur Vermuthungen aufgestellt werden.

Man könnte sie entstanden denken durch Zerfallen des krystallisirten Sulfosalzes von Brunner etwa nach einer der beiden folgenden Gleichungen:



Es fehlt mir bis jetzt an jedem sicheren experimentellen Anhalt, um entscheiden zu können, ob überhaupt eine dieser beiden Zersetzungsgleichungen Gültigkeit habe, und welcher von beiden der Vorzug einzuräumen sey. Auch bin ich trotz wiederholter Versuche für jetzt außer Stande, eine Methode anzugeben, nach der diese Verbindung willkürlich hervorgebracht werden könnte; die Zeit scheint bei ihrer Bildung ein wesentlicher Factor zu seyn.

Berlin, im März 1866.

XII. Ueber die krystallisirte Chromsäure; von C. Rammelsberg.

Die auf bekannte Art dargestellte krystallisirte Chromsäure gilt allgemein als das Anhydrid, wiewohl keine Analyse vorliegt. Bloss Schrötter fand ¹⁾ in der nach Fritzsche dargestellten unreinen Säure 6,77 Proc. Kali und 0,71 Schwefelsäure neben 92,13 Chromsäure, mithin 1,54 schwefelsaures und 12,26 einfach chromsaures Kali.

Dagegen behaupten Pélouze und Frémy ²⁾, daß die in orangefarbigen Oblongoctäedern krystallisirte Säure Wasser enthalte, welches sie erst bei der Temperatur verliere, bei welcher sie in Chromoxyd und Sauerstoff zerfällt. Ja nach Naquet ³⁾ ist das Anhydrid der Säure ganz unbekannt, und die Krystalle stellen letztere H^2CrO^4 ($\text{Cr} = 52$) dar.

Letzteres ist jedenfalls eine ungegründete Angabe.

1) Diese Ann. Bd. 59, S. 616.

2) *Traité de Chimie général*, II. Edit., T. II, p. 553.

3) *Principes de Chimie* p. 263.

2,046 Grm. der krystallisirten Säure, mit Ammoniumsulfhydrat reducirt und gefällt, gaben 1,497 Chromoxyd.

Wenn $\text{Cr} = 52$, $\text{O} = 16$, so entsprechen sie 1,97 Chromsäure = 96,2 Proc.

1,507 der Säure, mit essigsaurem Blei gefällt, lieferten 4,905 Niederschlag von chromsaurem und schwefelsaurem Blei.

Ist $\text{Pb} = 207$, so enthält die untersuchte krystallisirte Chromsäure.

Chromsäure CrO^3	96,2
---------------------------	------

Schwefelsäure H^2SO^4	4,8
---------------------------------------	-----

	101,0
--	-------

letztere hängt den Krystallen blos an.

Die gewöhnliche Chromsäure ist mithin das Anhydrid CrO^3 .

XIII. Zersetzung des Iodbleis durch Licht; von Dr. Werner Schmid in Basel.

Im Juli 1865 zeigte mir mein hochverehrter Lehrer, Hr. Prof. Schönbein, die auffallende Empfindlichkeit eines mit Iodblei und Stärkekleister bestrichenen Papiere gegen das Sonnenlicht; er überliefs mir bereitwilligst die weitere Untersuchung des Vorganges, und ich suchte nun, nachdem ich die Bleiverbindung aufs Sorgfältigste dargestellt, die chemischen Bedingungen und die Producte des Processes zu ermitteln.

Es ergab sich:

- 1) dafs das trockene Iodblei niemals vom Licht zersetzt wird;
- 2) dafs das stets feucht gehaltene sich zersetzt;
- 3) dafs Luftzutritt nothwendig ist, indem mit Stärkekleister oder alkoholischer Guajaklösung versetztes Iodblei bei vollkommenem (auf verschiedenem Wege

erreichbaren) Luftausschluss ganz unverändert bleibt, wogegen beim Oeffnen des Gefäßes sogleich Bläuung eintritt.

- 4) dass das reine feuchte Iodblei erst in Monaten in bemerkenswerther Menge zersetzt wird;
- 5) dass die Verbindung dabei Iod verliert, heller wird und Bleihyperoxyd und Carbonat gebildet werden;
- 6) dass alle Iod absorbirenden Substanzen das Iodblei für das Licht sensibilisiren wie Stärke (vergl. Pogg. Ann. 1865, No. 5. Vogel: Iodsilber);
- 7) dass Gemenge mit Sensibilisatoren im diffusen Lichte unverändert bleiben, dass Stärkegemenge sich im Sonnenlicht momentan, alsdann, der Insolationszeit ziemlich gleichlaufend, dunkler stahlblau färbt.

Das Chlorblei wird vom Lichte in keiner Weise verändert; bei Versuchen ist zu bedenken, dass $PbCl$ und KJ sich umsetzen, so dass die Chlorreaction auf die Stärke nur möglich ist, wenn Cl in Gasform auf KJ -Stärke trifft.

XIV. *Polarisationsprisma von Hartnack und Prazmowski.*

Hr. Deleuil hat kürzlich der Pariser Academie, zufolge der *Compt. rend. T. LXII, p. 149*, folgende Notiz übergeben.

Das Nicol'sche Prisma, das köstlichste unter den verschiedenen Polarisations-Instrumenten, zeigt jedoch verschiedene Uebelstände, die wir uns erlauben hier anzugeben.

1. Der Ein- und Austritt der Lichtstrahlen, welche voraussetzlich der Richtung der Axe des Prismas folgen, geschieht sehr schief gegen die Ein- und Austrittsfläche. Die geringsten Fehler im Schnitt, die bei einer so weichen Substanz wie der Kalkspath unvermeidlich sind, machen

sich bei den Incidenzen unter ziemlich beträchtlichen Winkeln durch unregelmäßige Brechungen sehr merklich. Jedesmal, wenn die Strahlen, nach ihrem Durchgang durch das Prisma, ein Bild, ein reelles oder virtuelles, bilden sollen, ist es verworren oder schlecht begränzt.

2. Die Länge des Prismas, welche gleich ist der Projection seiner großen Diagonale auf die Richtung der Strahlen, ist sehr beträchtlich, und verhindert dadurch oft die Anwendung dieses vortrefflichen Polarisators, weil auf den Apparaten kein Platz dazu ist.

3. Das Gesichtsfeld, obgleich es 22 bis 23 Grade umspannt, ist nicht groß genug.

Durch das Studium des Ganges der im Kalkspath durch Doppelbrechung getrennten Strahlen sind wir dahin gelangt, diesem Apparat eine bequemere Form zu geben, wobei er kürzer ist, ein Gesichtsfeld von 35° hat und die Flächen des Ein- und Austritts winkelrecht gegen die Richtung der Strahlen liegen.

Um diesen Zweck zu erreichen, mußte man dem Schnitt des Krystalls eine andere Richtung geben, als im gewöhnlichen Nicol, und ein Klebmittel aufsuchen, welches dem Gesichtsfeld eine größere Ausdehnung gäbe wie der Canadabalsam.

In der That machen beim Nicol die beiden nach ihrem Eintritt getrennten Strahlen einen ziemlich beschränkten Winkel mit der Hauptaxe des Krystalls und treffen die Balsamschicht mit Geschwindigkeiten, die, verglichen mit dem Geschwindigkeitsunterschied in der auf der Axe winkelrechten Ebene, wenig verschieden sind. Der ordentliche Strahl allein erleidet eine totale Reflexion auf einer nicht bedeutenden Strecke und giebt ein relativ beschränktes Feld.

Stellt man sich als wesentliche Bedingung, daß die Strahlen beim Eintritt- und Austritt winkelrecht gerichtet seyen, so ist der vortheilhafteste Schnitt des Krystalls der gegen die Axe winkelrechte; dieser ist es, welcher dem Gesichtsfelde die größte Ausdehnung gewährt, bei gewissen Kleb-

mitteln bis zu 35 Grad. Ist einmal der Schnitt so gemacht, so schleift man die Flächen des Ein- und Austritts unter Winkeln mit der Ebene des Schnitts, welche Functionen vom Brechungsindex des Klebmittels sind.

Folgendes sind die Winkel, welche man, je nach der Natur des Klebmittels, der Ein- und Austrittsfläche gegen die Schnitt-Ebene geben muß, um ein gegen die Axe des Prismas gleichmäfsig gelagertes Gesichtsfeld zu erhalten.

	Brechungs- index des Klebmittels	Winkel d. Ein- und Austritts- flächen mit der Ebene des Schnitts	Länge des Prisma	Winkel- ausdehnung des Ge- sichtsfeldes
Canadabalsam	1,549	79°,0	5,2	33°
Copaivabalsam	1,507	76°,5	3,7	35
Leinöl	1,485	73°,5	3,4	35
Mohnöl	1,463	71°,1	3,0	28

Man sieht, es ist zur Vergrößerung des Gesichtsfeldes vorthellhaft, sich eines Klebmittels zu bedienen, dessen Brechungsindex sich dem Minimum des außerordentlichen Indexes möglichst nähert. Mit kleineren Indices erhält man ein noch kürzeres Prisma, dessen Gesichtsfeld aber nicht so groß ist. Das der Akademie vorgelegte Prisma ist mit Leinöl gekittet, eines für diesen Zweck hinreichend austrocknenden Substanz, wenn man gewisse Vorsichtsmaafsregeln befolgt¹⁾.

1) Vergl. Radicke in d. Ann. Bd. 50, S. 25; auch Hassert in Bd. 113, S. 188. (P.)